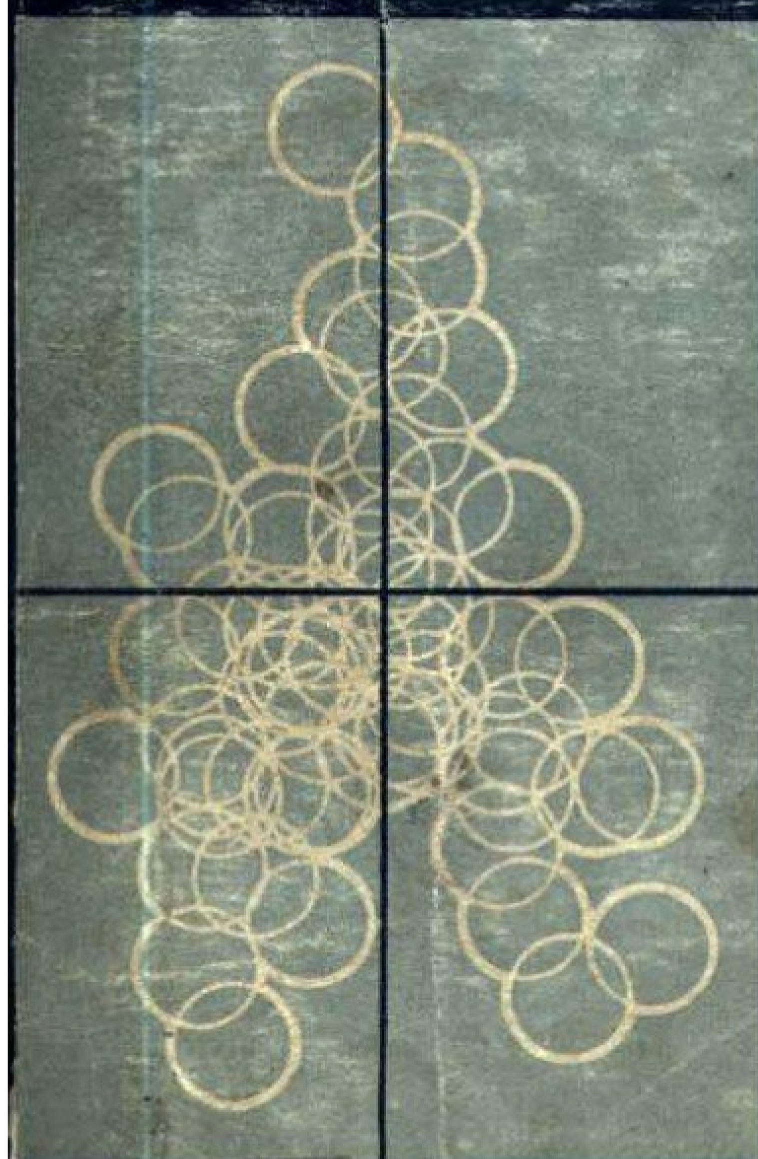
胶体与表面化学原理

[美] Paul C. Hiemenz 著

周祖康 马季铭 译



北京大学出版社

胶体与表面化学原理

[美] Paul C.Hiemenz 著
周祖康 马季铭 译





北京大学出版社

本书系统、全面地介绍了胶体与表面化学的基本原理、基本概念和实际应用。取材较新，内容广泛，叙述由浅入深，理论推导严密，尤其注意薄弱环节与难点，每章后都附有大量直接引自文献的习题，是一本颇具特色的胶体与表面化学教科书。

全书共十一章，包括胶体的粘度、沉降与扩散、渗透、光散射、双电层、稳定性、自溶液中的吸附以及固-气界面上的吸附等内容。

本书可供化学、生物学、物理学、材料科学、工程学等学科师生及从事石油化工、印染、纺织、制药、造纸等工作的科技人员学习参考。

Paul C. Hiemenz
Principles of Colloid and Surface Chemistry
MARCEL DEKKER INC., 1977

胶体与表面化学原理
［美］Paul C.Hiemenz 著
周祖康 马季铭 译
责任编辑：赵学范
*
北京大学出版社出版
（北京大学校内）
北京大学印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行　各地新华书店经售
850×1168毫米 32开本 19.625印张 506千字
1986年3月第一版　1986年3月第一次印刷
印数：00001—10,000册
统一书号：13209·124　定价~~4.40~~元
3.05

译　序

胶体科学包含许多宽广的领域，与其他众多学科紧密交叉，在工农业各部门有着广泛的应用。因此，现时要写好一本胶体书恐怕不是件易事。也许和此情况有关，近年国外关于胶体与表面化学的系列专著或侧重于某个方面的著作出版了不少；但是较系统、全面地介绍胶体与表面化学基础的著作，为数却相当有限。P.C. Hiemenz 著《胶体与表面化学原理》（Principles of Colloid and Surface Chemistry）一书于1977年出版，适合于大学胶化教学需要，注重基本概念与原理的介绍，叙述由浅入深，有些章节写得颇具特色，每章末附有习题。我们希望此书译本的出版，在一定程度上能满足国内读者对胶化书籍的需要。由于种种原因，原书中有若干错误或不妥之处，译者对此已作了改正。除少数明显错误外，均加了注，以示责在译者。为便于读者查阅，在本书末附有索引，有关条目是按关键字的汉语拼音顺序排列的。

译者

1984年8月于北京大学

原　　序

在物理化学的各分支中，胶体与表面化学的地位颇不合理。传统上它们被看成是物理化学的一部分，而且由于和环境与生物问题有关，现时得到了前所未有的广泛应用。但是与此同时，物理化学课程中实际上已经取消了胶体与表面化学。在现代普通化学课程中，这些题目也基本上不讲授了。因此，学生在得了化学学位之后，很可能还不知道什么是胶体与表面化学。

本书的出版主要是为了填补现今典型的物理化学课程和胶体与表面化学文献之间的空挡。设想读者已经学完了物理化学课程，但对我们要讨论的课题事先并不了解。因此，就胶体与表面化学的内容而言，本书是入门性的，但是熟悉物理化学的许多其他方面是学习本书必备的基础。

因为物理化学是讲授本书的出发点，所以本书以主修化学的大学生为主要对象。这并不是说本书包含的材料仅供这些学生学习。主修工程、生物学、物理学、材料科学等的大学生和研究生都会发现，这一学科的某些方面对他们很有用处。胶体与表面化学的跨学科性体现了今日课程表中的这些科目彼此间的联系。

本书主要是以学生为心目中的对象，并根据学生的基础和需要写成的一本教科书。在本书的编排上，有几方面体现了这一点。第一，没有打算评论文献工作或是介绍胶体与表面化学研究中的前沿工作。在这方面有很多写得很好的文献。我们的目的是向初学者提供足够的背景材料，使他们能看懂登载这些课题的期刊与专著。列出的参考资料只限于内容特别全面和（或）容易理解的那些专著、教科书和评述性文章。第二，凡有推导，皆尽量详尽，以使读者不解自明。对于主修化学的大学生，在有关的基

础知识薄弱或通常是难点的那些地方——例如，流体力学、经典电磁理论和静电学——我们从普通物理的水平开始讲起，因为学生们先前可能只是在普通物理中接触过这些课题。第三，特别重视对量纲的讨论，以便于计算。本书从头到尾都使用 CGS-ESU单位制，虽然这一单位制正逐渐为大多数书所摒弃。继续使用 CGS-ESU 单位制的原因在于前面讲过的本书的目的，即把学生的经验与现有的胶体与表面化学文献联系起来。要兼顾这两个方面，目前仍以 CGS-ESU 单位制为宜。在附录 C 中列出了 CGS 制与SI制的相当详细的转换表。最后，每章后面都附有一些习题，以提供机会来应用本章中的概念，并指出所讲内容的种种应用。

并非所有使用本书的人都有时间或兴趣读完整本书。我讲授此课程时，在一门一季度的课程里讲了本书内容的三分之二左右。按同样的进度，整本书可以在一学期内讲完。为了讲授尽量多的内容，除了回答问题以外，花费在推导上的时间很少，而是把讲课的时间用在讲述内容的重点和介绍补充的例子上。

如果按照书中的顺序全面地学习这本书，可以很清楚地看到所讨论的各个题目之间的内在统一性。但是时间的限制和各有自己的兴趣，往往与这一理想做法冲突。若是选择重新安排各章的顺序，应当注意使某几章联成一体的主题。第一章至第五章基本上是关于质点的表征，尤其是分子量的鉴定；第六至第八章讨论表面张力（表面自由能）与吸附；第九至第十一章讨论絮凝和双电层。对于学习生物科学的学生，特别有兴趣的材料是在第二至第五章、第七章和第十一章。

实际上胶体化学与表面化学每一门都横跨整个化学领域。胶体化学可以想象成这样一门化学，它的“原子”比真实的原子大得多；表面化学则可想象成二维化学。问题在于每一门都包含了所有常见的化学分支：反应化学、分析化学、物理化学等等。也涉及到物理化学的各个分支：热力学、结构分析、速度过程等等。因此，象本书这样一类书可以用这些传统的分类作为编排的

基础。例如，根据这样的编排计划，“表面热力学”应当是某一章的合乎逻辑的标题。但是本书中沒有这样一章（虽然关于这一题目在别处不止是写成几章，甚至有整卷书）。之所以如此，在于先前陈述的前题：现在多数大学生知道的热力学比表面化学要多，而且不管他们对热力学是精通还是不通，多半都是这样。因此，本书讨论各种表面：平的和弯曲的，刚性的和可动的，纯物质的和溶液的，凝聚相与气体的。热力学的论证，连同其他来源的论证一起，是在建立对表面化学的总的看法之中讲授的（即强调“表面”）。对于那些希望进一步深入了解二维化学的热力学的学生，可以更系统地正式讲授表面热力学（强调“热力学”），以作为学习本书的继续。与此相似，对其他课题也可以作出不同的安排。只有时间才能断定，本书采取的作法能否成功地使学生们认识到，他们在其他课程里所学过的化学也适用于“居中”尺寸的胶体和二维的表面化学。

表面上的分子是处于二维物态的这一见解，使人想起 E.A. Abbott 的经典科幻作品“平地”*。作者为摘引适合于第六、第七与第八章的引文而细读这本小书时，还注意到其他一些相似之处：“因颜色引起的反叛”与光散射，“留心你的外形”与聚合物分子的形状等等。结果，本书的每一章都以一段“平地”的引文来开头，代替了引文应与该章内容有实际联系的作法**。最后应该说明，这些引文只是为了开心：那些沒有被胶体与表面迷住的读者，或许会从对“平地”的这种短暂浏览中得到乐趣。

最后，我愉快地向帮助本书得以问世的各位表示谢意。感谢 Maurits Dekker 和 Marcel Dekker 自始至终所表示的信任和给予的鼓励。我感谢 Phyllis Bartosh, Felecia Granderson, Jennifer Woodruff，特别是 Mickie McConnell 和 Lynda Parzick，他们整理了我的凌乱的手稿。我还要向 Bob Marvos, George Phillips，尤其是 Dottie Holmquist 表示谢意，他们绘制了在任何教科书里都是重要部分的插图。我还希望对 Michael Goett 帮助校

对和编制索引表示感谢。最后，以打字稿形式讲授这本材料时，靠着全班同学的努力，本书得以减少395处错误。剩下的错误要由我负责，我希望它们不那么多和那么严重。读者对书中错误与含糊之处的指正，本人将不胜感激。

Paul C. Hiemenz

---

* E. A. Abbott, *Flatland* (6th ed.) , Dover, New York, 1952。

** “平地”是一本科学幻想作品，作者摘引的引文只是为了显得风趣，与正文内容毫无联系，因此译文从略——译者注。

目　　录

第一章　胶体化学与表面化学：其范围与可变因素

§1.1 引　言

“昨天我还不懂胶体化学，今天却在干这一行。”这是近年许多化学毕业生在踏入“现实世界”开始工作时遇到的怪事。造成这种局面有两个原因：其一，胶体与表面化学传统上虽是物理化学的一部分，但一般的物理化学课程中多已不再讲授。其二，科研、技术、制造部门遇到的无数问题，却正属于胶体与表面化学的范畴。在这一节的后部分，我们将列举一些例子说明这种情况。

上述这种自相矛盾的情况意味着，一个学化学的大学生读完了物理化学课程后却依然不清楚胶体与表面化学是什么，这是完全可能的。因此，本书的地位独特，它既是“高等”又是“入门”书。就其基础是物理化学来说，我们的讨论往往带有“高等”性质；同时，所要考虑的现象很大部分是大家不熟悉的，几乎不得不从头讲起。为此，本章主要是概括说明胶体与表面化学的范围以及所研究的各类变量。在以后诸章中，将详细讨论各项具体现象。

头一件事是下定义：什么是胶体化学？它和表面化学是什么关系？我们规定：任一质点，其某个线度在10^{-7}厘米(10埃)和10^{-4}厘米(1微米)* 之间即认为是胶体。我们采用线度，而不用质点重量或质点中的原子数来定义胶体大小范围。然而，在别处

* 附录C中列有颇为详细的CGS单位和SI单位的换算因子表。

也可以遇到别的定义。应该强调，这些界限多少是人为的。比这更小的质点由化学的其他分支去考虑，再大的质点则属化学以外的学科内容。上述说法还可以进一步展开。胶体化学在许多方面是在各学科之间，它所研究的领域与物理学、生物学、材料科学以及其他几个学科交叉重叠。它要求我们注重的是质点尺寸，而不是化学组成(有机的或无机的)、样品来源(生物的或矿物的)或物理状态(一相或两相)。记住这一点就会明白，胶体化学是大分子与细分散多相体系的科学。

胶体与表面化学遇到的都是一相以上的体系。因此，“表面”一词使用时指相界面的化学含义，而不是严格的几何含义。从几何学言，表面有面积，但没有厚度。但是从化学角度言，表面是一个区，在该区中从一相之性质变为邻相性质。此种转变至少在分子大小的距离上才能表现出来，故此对我们来讲表面有厚度。我们可以想象，当希望作纯几何描述时此厚度缩减为零。

不言而喻，一定重量的物质分得越细，此样品的的表面积越大。我们在下一节中还要相当详细地讨论这一点，因为它是在一本书中将表面化学与胶体化学合在一起讨论的根据。

在本章的随后几节，我们将进一步讨论：大分子胶体与多相分散体的区别（§1.3），“稳定性”这一术语在胶体化学中的用法(§1.4)，胶体质点的大小与形状(§1.6)，质点之间的聚集态(§1.7)，以及实际上一切胶体制品所特有的质点大小的分布（§1.8)。胶体大小范围内的质点，其大小不全相等，故亦需对其统计学做些初步讨论，这是本章最末几节的内容。

本书对题材选择的基本前提之一，是应注重不同领域之间的相似方面。当然，这不是说差异不重要。但是，看来更为宝贵的是应该告诉初学者：一些有用的方法和见解往往就是其他学科处理有关现象用的现成方法的一部分。着眼点过于狭窄，尤其在开始时，容易使工作人员失去许多有潜在价值的知识来源；轻率地认为适用于某个体系的方法必然同样适用于质点尺寸要大出或减

小几个数量级的另个体系，固然会造成时间上的损失。但从长远来看，前面那种损失看来似要大得多，因为后一种错误通常可以很快被发觉出来。

至于想要列举表面与胶体化学概念的应用领域，可以肯定是列不全的，并且由于技术不断进步它还随着时间的推移而有很大变迁。尽管如此，我们将部分地列举这些应用以结束本节。这么做的难处，如果说有的话，在于这样的实例过于丰富多采而不是寥寥无几。

在下列这些科学技术领域中经常遇到胶体大小范围的质点：

1. 分析化学：吸附指示剂，离子交换，浊度法，沉淀过滤性能，色谱法和脱色作用。
2. 物理化学：成核作用；过热，过冷，过饱和；液晶。
3. 生物化学与分子生物学：电泳；渗透与膜平衡及其他膜现象；病毒，核酸，蛋白质；血液学。
4. 化学制造：催化，皂与洗涤剂，油漆，粘合剂，油墨，纸与纸涂料，颜料，增稠剂，润滑剂。
5. 环境科学：气胶，烟雾，泡沫；水纯化与污水处理；播云；室内卫生。
6. 材料科学：粉末冶金，合金，陶瓷，水泥，纤维，各种塑料。
7. 石油科学，地质学和土壤科学：二次采油，乳化，土壤孔性，浮选，矿物富集。
8. 日常消费用品：牛奶与日用品，啤酒，防水，化妆品，胶囊制品。

从这份不完全的清单可明显地看出，现时具有科学或日常重要性的许多材料或现象在某种程度上都与胶体及表面化学有关。当然，其中许多领域在技术上和(或)理论上涉及到数目众多的各个方面，这些完全超出我们的讨论范围。尽管如此，小质点和(或)大分子是它们的共同兴趣所在。

§1.2 表面对小质点的重要性

现时的理科学生多半知道原子概念可以追溯到古希腊哲学家Democritus，但恐怕很少有人想到对导致最初的原子概念的假想细分过程去追根问底。现在有了补课机会，因为胶体大小范围处于显微镜分辨力和单个原子之间。

现考虑未指定的某种材料之球形质点，球的半径恰为1.0厘米。我们打算做的是分割，以进行“重新分配”。先是分割成一组小球，其半径皆为原球之半。第二次分割时，各个球的半径又被切成一半。第三次“切割”时，半径再次减半，如此继续下去。此种实践的结果总结在表1.1中。

表1.1中第一列表示原球的体积和面积，其半径是1.0厘米。表中第二列规定一些符号，用以表示分割时的这些量和其他的量。表中再往下的列值表示半径接连五次依次减半时质点之数目、每个质点的体积、每个质点的面积和全体质点的总面积。对这些量之间的算术关系应予以说明。质点的体积随其半径R的立方而变化。因此，半径减半使体积缩小七倍。物质的总量不变，故切割一次球之数目必增加七倍。面积随R^2变化；因此，半径减半使每个球的面积减少三倍。然而，同一次切割使质点数目增加至八倍，故这群质点之总面积增加一倍。这些普遍关系总结在表1.1的中间一列中，它给出的是经n次减半后每个量与其起始值之间关系的通式。表中最后几列是R值依次相差10倍时各个量的计算值。

上述结果是纯几何性质，因而与物质的特性无关或几乎无关。表1.1列出的计算暗示物质的密度不论其数值为多少，在整个细分过程中保持不变。假定质量与体积相互之间保持恒定的比例，则质点数目增加的倍数即为质点体积之减小倍数。现在我们回过来讨论密度恒定这项假设。

表1.1 n次"切割"后每个质点的半径、面积和体积、质点数以及群球的总面积。规定切割一次使物质重新分配成更小的质点，其半径为原值之一半。

切割次数	半径 (cm)	球的数目	每个球的体积(cm^3)	每个球的面积(cm^2)	总面积 (cm^2)
原球	1	1	4.19	1.26×10^1	1.26×10^1
	R_0	N_0	V_0	A_0	$A_{T,0}$
1	5×10^{-1}	8	5.24×10^{-1}	3.14	2.51×10^1
2	2.5×10^{-1}	6.4×10^1	6.55×10^{-2}	7.86×10^{-1}	5.03×10^1
3	1.25×10^{-1}	5.12×10^2	8.18×10^{-3}	1.96×10^{-1}	1.01×10^2
4	6.25×10^{-2}	4.10×10^3	1.02×10^{-3}	4.91×10^{-2}	2.01×10^2
5	3.13×10^{-2}	3.28×10^4	1.28×10^{-4}	1.23×10^{-2}	4.02×10^2
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
n	$\left(\frac{1}{2}\right)^n R_0$	$8^n N_0$	$\left(\frac{1}{8}\right)^n V_0$	$\left(\frac{1}{4}\right)^n A_0$	$2^n A_{T,0}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
13.29	10^{-4}	10^{12}	4.2×10^{-12}	1.26×10^{-7}	1.26×10^5
16.61	10^{-5}	10^{15}	4.2×10^{-15}	1.26×10^{-9}	1.26×10^6
19.93	10^{-6}	10^{18}	4.2×10^{-18}	1.26×10^{-11}	1.26×10^7
23.25	10^{-7}	10^{21}	4.2×10^{-21}	1.26×10^{-13}	1.26×10^8
26.58	10^{-8}	10^{24}	4.2×10^{-24}	1.26×10^{-15}	1.26×10^9

我们从其他的化学研究得知：原子大小的数量级是10^{-8}厘米。因此自化学观点，当切割进入表中最末一行时，表1.1的计算确实令人困惑不解。为了对这点再稍作说明，假定构成这些球的材料是水。取水之密度恰为1.0克/厘米^3，就很容易把表1.1中每次切割后的质点体积换算成每个球含的水分子数。与表1.1中所列属相同的切割时，其换算结果列于表1.2中。显然，当分割到半径为1埃的小球时，我们已经把水分子劈开了。事实上根据这种方法来计算，从一个$R=1.0$厘米的球出发，对全体球做了26.33次减半分割后，我们得到Avogadro数的球。如果我们利用

表1.1中的公式求算在这个阶段上所得到的球之半径——亦即水分子自身的半径——我们得到的值是1.18埃。自范德华常数 b 值求得水分子之半径约为1.45埃。所以将体相性质，例如密度一直用至分子大小范畴时，会出现相当大的偏差。在这里我们的目的不是去精确估算分子尺寸，所以不用为此差别操心。然而，偏差的存在的确指出这样的事实，即物质的表征可能会受到所研究样品的尺寸大小的影响。象密度这类性质不仅取决于分子的质量和体积，还和体相样品中分子的堆积有关。

其次，我们来计算表1.1和表1.2中诸球表面处的平均水分子数。为此，我们估计表面上每个水分子占的面积约为10埃^2。若用此值去除表1.1中各个分割阶段的总面积，我们得到在分割过程的每个阶段上对表面上分子数的估值。我们关心的是这些量的数量级，故在这些计算中不必细究水分子截面形状和它的表面堆积效率。表1.2列出这样算出的表面上水分子数，以及它在水分子总数中占的分数。请注意，接近分子大小时此分数趋近于1。

表1.2 n次分割后每个球中水分子的总数、这群球表面上的水分子总数以及这群水球的总表面能*

切割次数	半径 (cm)	每个球中的水分子数	表面上水分子之总数	水分子总数中表面分子占的分数	总表面能 (erg)
1	5×10^{-1}	1.75×10^{22}	2.51×10^{16}	1.79×10^{-7}	1.81×10^{3}
2	2.5×10^{-1}	2.19×10^{21}	5.03×10^{16}	3.60×10^{-7}	3.63×10^{3}
3	1.25×10^{-1}	2.73×10^{20}	1.01×10^{17}	7.20×10^{-7}	7.26×10^{3}
4	6.25×10^{-2}	3.42×10^{19}	2.01×10^{17}	1.44×10^{-6}	1.45×10^{4}
5	3.13×10^{-2}	4.27×10^{18}	4.02×10^{17}	2.88×10^{-6}	2.90×10^{4}
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
13.29	10^{-4}	1.40×10^{11}	1.26×10^{20}	9.00×10^{-4}	9.07×10^{6}
16.61	10^{-5}	1.40×10^{8}	1.26×10^{21}	9.00×10^{-3}	9.07×10^{7}
19.93	10^{-6}	1.40×10^{5}	1.26×10^{22}	9.00×10^{-2}	9.07×10^{8}
23.25	10^{-7}	1.40×10^{2}	1.26×10^{23}	9.00×10^{-1}	9.07×10^{9}
26.58	10^{-8}	1.40×10^{-1}	1.26×10^{24}	9.00	9.07×10^{10}

*原文此表中一部分数值有错，现已订正——译者注。

最后，我们来考虑表1.2的最末一行。此行表示分割过程的各个阶段上这群球形水珠的总表面能。在第六章我们将看到，物质的表面张力是生成单位面积新表面所需能量之量度。室温下水的表面张力约为72尔格/厘米^2* 。若将水的表面张力与表1.1中的总面积相乘，我们得到表1.2中“总表面能”这行中的数值。大家应该记得，上述整个过程中物质的量是固定的(即4.19厘米^{3}的水＝4.19克水＝0.23摩尔水)。还应该指出，和密度一样，表面张力是项宏观性质，能否直接用于很小的质点很可怀疑。尽管如此，随着被细分单元之尺寸不断变小，与生成表面相关连的总能量在数值上可以和其他的化学能相比拟。当$R=10^{-4}$厘米时，表面能约为9×10^6尔格/0.23摩尔或者是1卡/摩尔，$R=10^{-7}$厘米时，它等于1千卡/摩尔。

随着质点之线度不断减小其表面积越显重要这一点，用物质比表面积A_{sp}这个量可简洁地说明之。这个量的定义是：一群质点的面积除以其质量，得到的比值即是A_{sp}。如同我们在本节中一直假设的那样，若质点是均一的球，则这个比值等于

$$A_{sp}=\frac{A_{总}}{m_{总}}=\frac{n4\pi R^2}{n\frac{4}{3}\pi R^3\rho} \qquad (1)$$

式中，n是由密度为ρ之物质构成的半径为R的球的数目。将式(1)**简化，得到

$$A_{sp}=\frac{3}{\rho R} \qquad (2)$$

此式是对表1.1与表1.2中所得结论的概括。它清楚地表明：对一定量的物质而言，大小均一的球形质点之比表面积与其半径成反比。同时，式(2)提醒我们：R值应该有某种下限，因为上述关系式在$R=0$时的含义模糊不明。万一是不均一的质点或者是非

---

* 严格讲，表面张力单位是达因/厘米，其量纲与尔格/厘米^{2}相同——译者注。

** 凡属同一章内出现的公式，皆用这种方式编号注明。

球形质点，则必须采用另外的替代式子。但是无论何种情形，随着质点尺寸的减小表面起的作用越来越重要，这个结论是不会改变的。

式(1)定义的比表面概念很重要，因为对于细分割之固体，这是个可用实验量测的量，并且对质点形状或均一性未作任何假设。在第八章中我们将讨论利用气体吸附以测量 A_{sp}。若已知质点是大小均一的球，则利用式(2)可以解释这个测得的量以求出 R 值。若实际体系由大小不等的球组成，用式(2)可以求出半径的平均值。最后，即便质点不属球形，从 A_{sp} 的实验值可以推算出称做等效球半径的量，这对表征一群不规则形状的质点常常是项很有价值的方法。在本章的后部分，关于平均大小还要做更多的讨论。在第三章将讨论等效球体。

在上述讨论中我们着重强调了两相胶体体系，“表面”概念对之起着重要作用。我们给胶体范围下的定义是根据质点的线性大小，然而有许多天然的和合成的聚合物分子，就单个分子而言，其大小落在胶体范围内。显然，当我们处理单个分子时的“表面”概念，和我们考虑由许多分子组成的质点时的同一概念有很大出入。在指定的情况下，如果我们倾向于把注意力集中在物质的表面特性上，此即表面化学；但是，倘若我们把细分割的样品当成一群质点来处理，即属胶体化学。就我们而言，这两个领域之区别主要是着眼点不同。它们都涉及到分得很细的物质，这个共同特性把这两门学科紧密地联系起来。

§1.3 亲液胶体与憎液胶体

在上一节中我们看到，不论是大分子还是细分的体相物质都可视为胶体，因为二者都可以由线度在10^{-7}至10^{-4}厘米范围内的质点组成。这两种情况的区别在于胶体质点与周围介质间存在的关系不同。大分子胶体与周围的介质形成热力学意义上的真溶

液。另一方面，细分的体相物质与介质一起形成两相(至少是两相！)体系。我们前已指出，"表面"一词的意思是有相界面存在，因而在多相情形下有其特定的化学含义，而这对大分子胶体不适用。

亲液与憎液这两个术语各自用来区别开单相和两相胶体体系。这些名词的字面意思是"喜欢溶剂"和"害怕溶剂"。当水是介质或者溶剂时，常常使用亲水与憎水这两个名词。

本书目的是从统一的观点和用统一的一组术语对尽可能广泛的种种胶体现象进行讨论。我们使用"连续"和"分散"二词，分别用来指介质和胶体大小范围的质点。不用说，在憎液体系中它们是截然不同的相，在亲液体系中则是溶剂和溶质。此外，当我们希望强调分散质点的胶体本性时，体系作为一个整体通常叫作分散体。这样的术语决不是普遍通用的。亲液分散体是真溶液，它可以就这么称呼，不过这种叫法忽略了溶质分子是胶体大小这一点。憎液胶体有各种各样的名称，这取决于所包含的相的性质。其中一些名称列在表1.3中。有些名词（例如气胶、凝胶)的含义有些含糊不清，所以读者应确信对遇到的体系确已充分弄清

表1.3 用以表示两相胶体体系的一些名称

连续相	分散相	名称
气体	液体	雾，气胶
气体	固体	烟，气胶
液体	气体	泡沫
液体	液体	乳状液
液体	固体	溶胶，胶体溶液，凝胶，悬浮液
固体	气体	固体泡沫
固体	液体	凝胶，固体乳状液
固体	固体	合金

楚，尤其是在查阅原始文献时。记住我们考虑的体系都有一个共同特点，即分散质点的某个特征线度落在§1.1中规定的范围内。本书讨论两相胶体时，和我们有关的主要是分散相为固体和连续相是液体的那些体系。

其次，除了在连续介质与分散物质之间有无表面存在之外，我们还要考虑憎液与亲液胶体间的另一项差别，此项差别涉及分散体的“稳定性”。下一节我们将更加详尽地考察稳定性这一术语的各种含义。目前，明白下述区别就足矣。

亲液胶体能形成真溶液，而真溶液是溶质与溶剂放在一起时自发产生的。无化学变化或温度变化时，溶液可以无限期地稳定存在。当两相放在一起时，这两相的细分散体不会自发形成。事实上，这样的分散体如果放置足够长的时间，逆过程将自发进行。例如，油与水激烈混合能生成不透明的多相体。但是，静止时它分成透明、均匀的两层。我们从热力学知道，自发过程朝Gibbs自由能减少的方向进行。因此我们可以得出结论，即一个两相分散体系析成不同的两层属于朝Gibbs自由能减少方向进行的变化。联系前面对表1.2的讨论我们看到：当分散相处于高度细分状态时，两相体系中的表面能要比分散相为粗分状态时来得大。这使人想起高分散憎液体系固有的不稳定性与表面的热力学之间有一种内在联系。在第六章对此将更加详尽地讨论。目前只需指明一点：憎液体系中的分散相很“不喜欢”周围介质，总想析出来；另一方面，亲液体系的溶质在溶液中极为“融洽”。这两类体系之热力学稳定性根本不同。

还应当记住，热力学不涉及过程进行的速度。事实上，许多两相分散体在很长时间内看不出有什么变化。这种情况类似于金刚石-石墨反应的动力学极为缓慢，以致其热力学不稳定性几乎没有实际意义。同样，许多胶体分散体具有动力学稳定性，虽然它们在热力学上是不稳定的。这类胶体“溶液”(表1.3)很象真溶液。这是两相分散体和大分子溶液非常相象的一个方面，它部

分地说明了我们在研究胶体现象时何以能把二者放在一起讨论。

§1.4 稳定体系与不稳定体系

在上节中我们看到，只要时间充分，两相分散体总会自发地变成大的质点而质点数减少。但是，许多大分子溶液不会自动分成两相。按通常习惯，我们将前者说成是“不稳定”的，后者是“稳定”的。尽管在胶体化学中十分频繁地使用这些术语，读者应该了解：除非已经明确规定所涉及的过程，否则这些名词是没有意义的。这种情况和热化学中强调要始终记住热力学量(ΔH、ΔC_p等)所适用的平衡化学方程式有些类似。这里所说的质点变粗，只是分散体也许发生的许多可能的过程中的一个。

下面一些例子将说明这种防止误解的做法，并帮助定义胶体化学中的一些常见过程。首先，我们将很少涉及通常所说的化学反应，虽然对某些重要领域如多相催化来说，表面上的化学反应至为重要。本书讲述胶体化学主要着眼于这些体系的物理化学，而不是它们的反应化学。实际上，化学反应常常是胶体体系中存在的一些副过程，但不是有意引入的。例如，蛋白质分子可以水解以改变分子的大小、形状和(或)溶解度。此种情形下我们可以看到，分子形成的溶液就相分离而言在热力学上是稳定的，但就化学变化而言却是不稳定的。但是就大多数情形来说，我们将认为我们所讨论的体系对化学变化是稳定的。

在上一节中我们曾指出，两相胶体就变粗过程而言是热力学上不稳定的。我们进一步详细定义这种变粗作用很重要。特别是，我们需要区分开聚析和絮凝作用。聚析指的是两个(或两个以上)小质点熔合成单个大质点的过程。聚析之主要特征是总表面积变小。絮凝是小质点群聚在一起象一串葡萄(絮块)似的过程，但不熔成新质点。絮凝时表面不减少，尽管小质点相接触处的一些表面位置会发生连结。

当小质点聚析时，较小的质点消失，留下的只是新的更大的质点。但絮凝时小质点保持其个体身份，只是失去动力性质上的独立性，亦即絮块作为单独的单位而运动。也有用聚集和聚沉这些名词来描述我们所说的絮凝过程。同样，作为过程的产物生成的团可以叫作絮块或聚集体。构成絮块的单个质点叫作原质点。一个体系在动力学意义上对其中的某个过程(如聚析)可以是相对稳定的，对另一个过程(如絮凝)却可以是不稳定的。

最后，“稳定性”这个词也用来描述小质点在整个样品中保持均匀分布的程度。例如在第三章，我们将考察较大的质点下沉至容器底部的趋向，此种过程叫作沉降。很可能一个体系对沉降是不稳定的，对絮凝或聚析却是相对稳定(在动力学上)的。反之，一群原质点可以非常之小，从而对沉降是相对稳定的，但对絮凝则是不稳定的。

在不同的应用场合，对体系在上述任一过程中之“稳定”与“不稳定”有不同的要求。分散体粒度太细而难于下沉，可能是某个制造过程的若干环节遭到严重失败的根源所在。沉降太快的分散体可能带来同样多的麻烦，人们不得不用泵搅匀材料。从事重量分析的化学工作者希望粗的沉淀；使用吸附指示剂的人却需要生成分得很细的颗粒。

总之，当“稳定性”一词用于胶体化学时，我们必须记住几点：其一，每当用来描述两相分散体时，这些名词的使用是相对的，而且指的是动力学意义。其二，对各种过程的命名各家意见不一。最后，希望有一个稳定的体系还是不稳定的体系，这完全视具体情况而定。

§1.5 显微镜的应用

因涉及到质点大小，显微镜是非常适合于研究一些憎液胶体的工具。要使一个质点能被看见，其折光指数与周围介质的折光

指数间必须有合适的差值。此项要求与质点大小无关，例如一根玻棒浸于折光指数极为相近的液体中，也会变得“看不见”了。一种方法不能对所有体系都适用，这不等于说此法无用，只是表明研究人员必须拥有多种技术方能处理各种各样的问题。

使用显微镜时我们容易想到的头一件事是它的放大倍数。其实，更重要的是称作显微镜的分辨率或分辨极限的那个量。放大倍数决定像之大小，而分辨率决定细节的可分辨程度。单放大而无细节，几乎沒有价值。例如，如果用分辨率差的仪器放大，一排球形小颗粒看起来就象一条线。提高放大倍数只会增加“线”的宽度，并不能显示其颗粒本性。然而，如果提高分辨率，就能辨别出单个的球。所以，可以选择一个合适方便的放大倍数。随着放大倍数增加，对准焦点的景深和面积都要变小，故提高放大倍数要付出代价，即使放大倍数对细节的可觉察程度影响不大。

一束光在物体边缘处总是发生衍射，产生边缘的一组像，称之为衍射图。我们的眼睛从物体接受的便是衍射光，由此构成我们得到的物体像。衍射光包含着足量的信息以组合成像；未被输入到像中的光会使像的细节受到损失。为了估算像复映物体的效

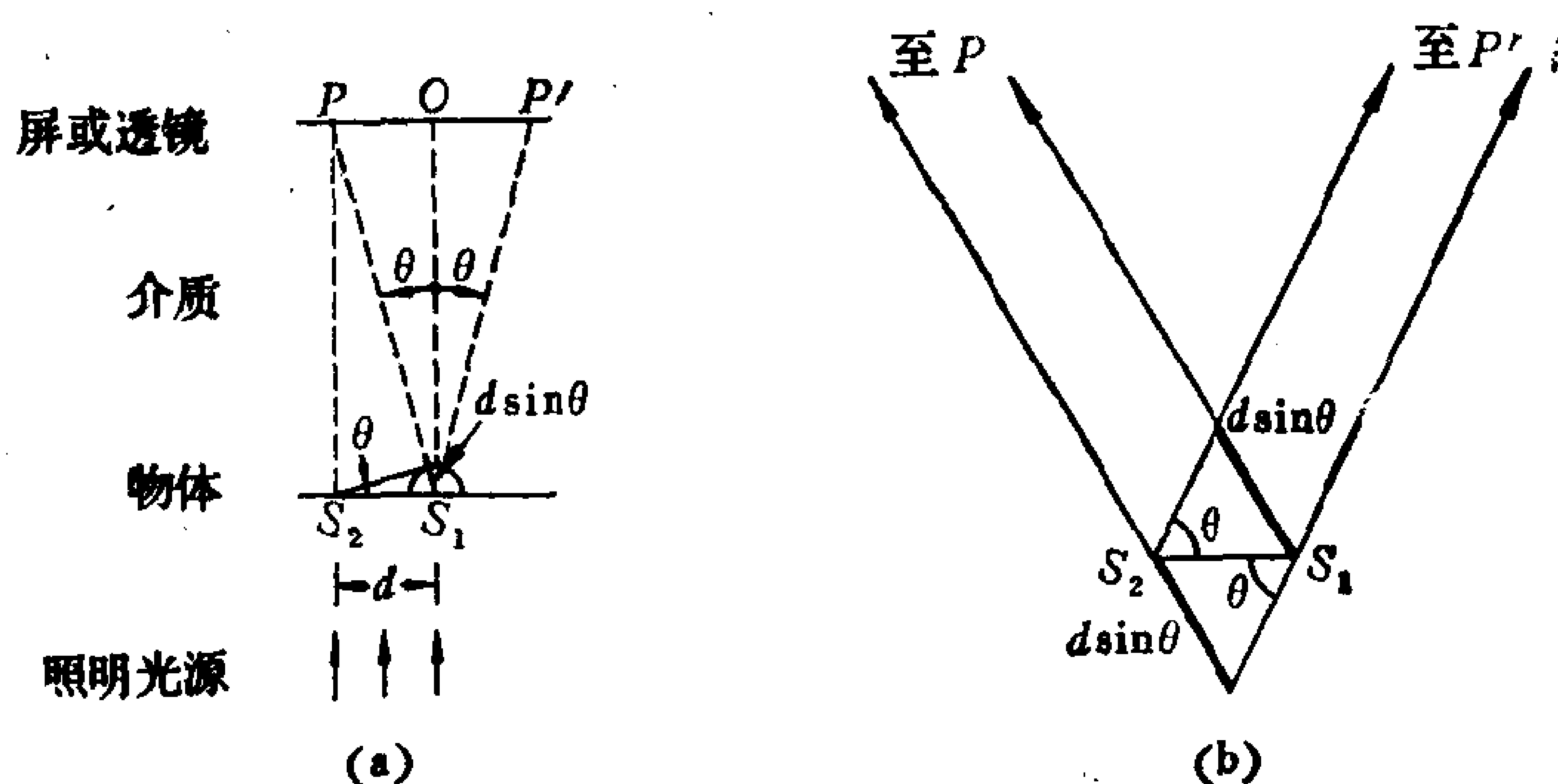


图1.1 （a）显镜分辨率 d 所根据的几何学；
（b）表示从两个光源发出的光应与透镜相交以成为像之一部分的细部图。

率，我们来考虑这样的情况：一级衍射光全部与透镜相会，但假定所有更高级的衍射光都被丢失。

设有一不透光的隔板，上有一组小孔。照明隔板的光源离板很远，故入射光可看作是一组平行光线，其简图如图1.1(a)所示。对站在隔板另一侧的观察者来讲，每个小孔起的作用等于是光源，由此发射半球波前。若相邻小孔相隔距离为 d，从光源 S_1发出的光波到达远处屏上P点所走的距离，应比从S_2发出的来得长。若隔板与屏之间距离远远大于光的波长，上述光程差等于 $d\sin\theta$。每逢这样的光程差等于光波波长的整数倍时，通过衍射使光得到加强。于是，对一级衍射我们要求：

$$d\sin\theta = \lambda' \qquad (3)$$

λ'是在屏与隔板间介质中的波长。如果介质的折光指数是 n，则 $\lambda' = \lambda/n$，λ 是真空中的波长。因此，式(3)变成

$$d\sin\theta = \frac{\lambda}{n} \qquad (4)$$

大家记得，我们的目的是考虑单由一级衍射光构成的像。为此，我们把带孔隔板 S_1S_2 看作是物体，把屏看成是显微镜的物镜，距离PP'则是物镜直径。从图1.1(b)可以清楚看出，为了在 P 点成像，从S_1出发的光应比从 S_2出发的光多走 $d\sin\theta$ 的距离。同样，在P'点成像，从S_2发出的光应比从S_1的光多走距离 $d\sin\theta$。因此，从实物不同部分发出的光线为了和透镜相交并由此成为像的一部分，所走的路程必然相差 $2d\sin\theta$。为了做到这一点并且仍然只包括一级衍射光，此光程差必须等于λ'。因此，对分辨率 d 可估算为

$$d = \frac{\lambda}{2n\sin\theta} \qquad (5)$$

此式有时写成

$$d=\frac{\lambda}{2(\mathrm{NA})} \qquad (6)$$

式中，NA(即 $n\sin\theta$)叫做透镜的数值孔径。分辨率指的是两个物体产生可以辨别的不同的像时，物体间所必须有的间距大小，这时显微镜相应的光锥角是2θ。

式（5）的含义是：当任意两点的间距小于距离 d 时，对波长等于λ/n的光来讲，角度必须大于θ值才能产生一级衍射像。这种光线不会跟透镜 PP' 相交，故此在这种大小的间距上的大部分细节都观察不到。光的波动本性使得某个像可能具有的细节清晰程度有个界限。式（5）指出：增大 θ 或降低 λ/n 能提高分辨能力（d 值变小）。增大透镜直径和缩短物体与透镜间的距离，都使光锥角2θ变大；透镜的设计限制了这些参数的范围。减小 λ 或增大 n 可以使比值 λ/n 变小。虽然短波长能改善分辨能力，但显微镜技术中几乎总是采用可见光，主要是因为玻璃吸收短波长光线。有些油的折射率比空气高出50%，在透镜与物体的间隙中注入油可以显著改善分辨率，此即油镜法。

我们可以利用式（5）估算显微镜所能清楚分辨的质点大小。作为一个说明数值的例子，我们可以取 $\lambda=500$ 纳米(nm)，$n=1.5$和$2\theta=140°$——所有这些都能达到，但也是这些量的最佳值。由此得出分辨率为142纳米或者1420埃，它代表完全理想情况下质点大小的分辨下限。接近于一般情况时，这个数值的加倍值可能更具代表性。这些计算表明，只是对于胶体大小范围上限的质点并且只有当质点与周围介质的折射率有足够的差别时，直接的显微镜观察才是可行的。

对直接显微镜检查加以某种变动，可大大扩充共测量范围，但以牺牲许多细节为代价。利用这种称为暗视野显微镜法的技术，在最佳条件下小至50埃的质点也能看到，在一般条件下的分辨下限约为 200 埃。在暗视野显微镜方法中对样品的照明来自侧面，而不象普通显微镜那样照明来自下面。如果没有质点存在，光不

会偏离水平方向进入显微镜筒中，这时视野是漆黑一团。可是，小的分散质点之存在导致水平方向的某些光发生散射而进入显微镜物镜，此种现象有时叫作 Tyndall 效应。在黑暗的背景上有一些小亮点，指示有胶体质点存在。

在暗视野显微镜方法中，质点只不过是个亮点，根本不能辨别其细节。不对称质点的旋转伴随有闪烁现象，利用这一点能够粗略判断质点的对称性，但这种观测带有很大的主观性。可是，这个方法确实可以跟踪观察质点的扩散速度。在第三章中我们将看到此项情报与质点大小及形状间的关系。视野被照明部分的面积与深度一经校准之后，通过直接计数亦可测出单位体积中的质点数。这是研究絮凝动力学的重要技术，絮凝动力学是第十章中我们要讨论的一个题目。如同直接观察的显微镜方法一样，在暗视野方法中质点与介质的折射率差是影响方法是否实际可行的关键因素之一。金属质点与介质的折射率差最大，故分辨能力极好。暗视野显微镜技术在胶体化学的历史上起过重要作用，特别是对金属胶体的研究。例如，R. Zsigmondy(1925 年诺贝尔化学奖金获得者)在其胶态金的研究中，广泛应用了这项技术。请注意，在暗视野显微镜方法中利用的是一束光的偏折亦即散射光。在第五章中，我们对光散射还要详加介绍。

自式(5)清楚看到，扩大显微镜方法之观测范围最有希望的是将用来成像的波长减小几个数量级。现代物理的波粒二重性原理给我们指出了实现这种扩展的手段。按照 de Broglie 方程，质点的波长与其动量成反比：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \tag{7}$$

式中；h 是普朗克常数，m 与 v 分别是质点的质量和速度。在电子显微镜中用电子束代替光产生像。热丝产生的电子束被电子枪加速，再被起透镜作用的电场或磁场聚焦。图 1.2 所示是光学显微镜与电子显微镜相比较的示意图。虽然波长等于几分之一埃

在电子显微镜中很容易做到，但这些显微镜的数值孔径低。因此，普通电子显微镜的分辨能力通常约为10埃。由于有这么高的分辨本领，细小特征可以放得很大而仍保留其细节。在研究分析电子显微镜照片时，一项易于记住的换算因子是：长度为1微米的物体，当放大25400倍时成为1英寸长[10^{-4}厘米×(1英寸/2.54厘米)×25400=1英寸]。

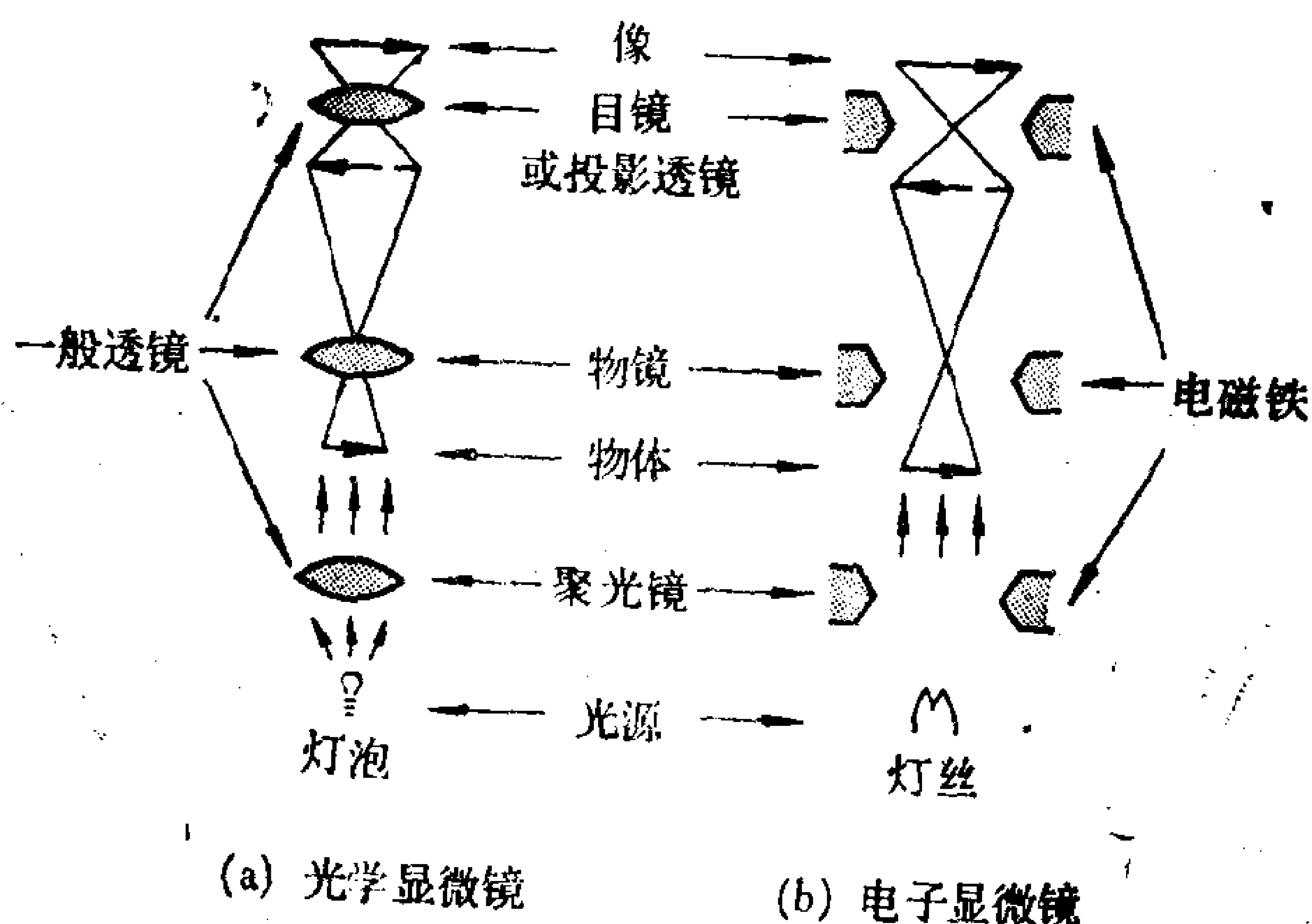


图1.2 (a)光学显微镜和(b)电子显微镜的示意比较。图中画出每种显微镜起相同功能的部件。

在电子显微镜中穿过所观察样品的电子束强度取决于样品厚度和样品中原子浓度。因此，如果样品质点和样品支持物的这些性质相差不大，产生的像反差很低。质量差的像是由这种低反差度造成的；这种情形和日光直接顶照时从飞机上眺望到的地面景色相类似。克服此种困难的最常用方法，是采用一项叫做造影(shadow-casting)的技术。准备用电子显微镜观测的样品放在一小室中，然后将小室抽真空。接着在此小室内使少许金或其他金属气化。蒸气凝结在所有的冷表面上，包括样品表面在内。如果蒸气源置于样品的一侧，凝结的蒸气之沉积将是不均匀的，有效

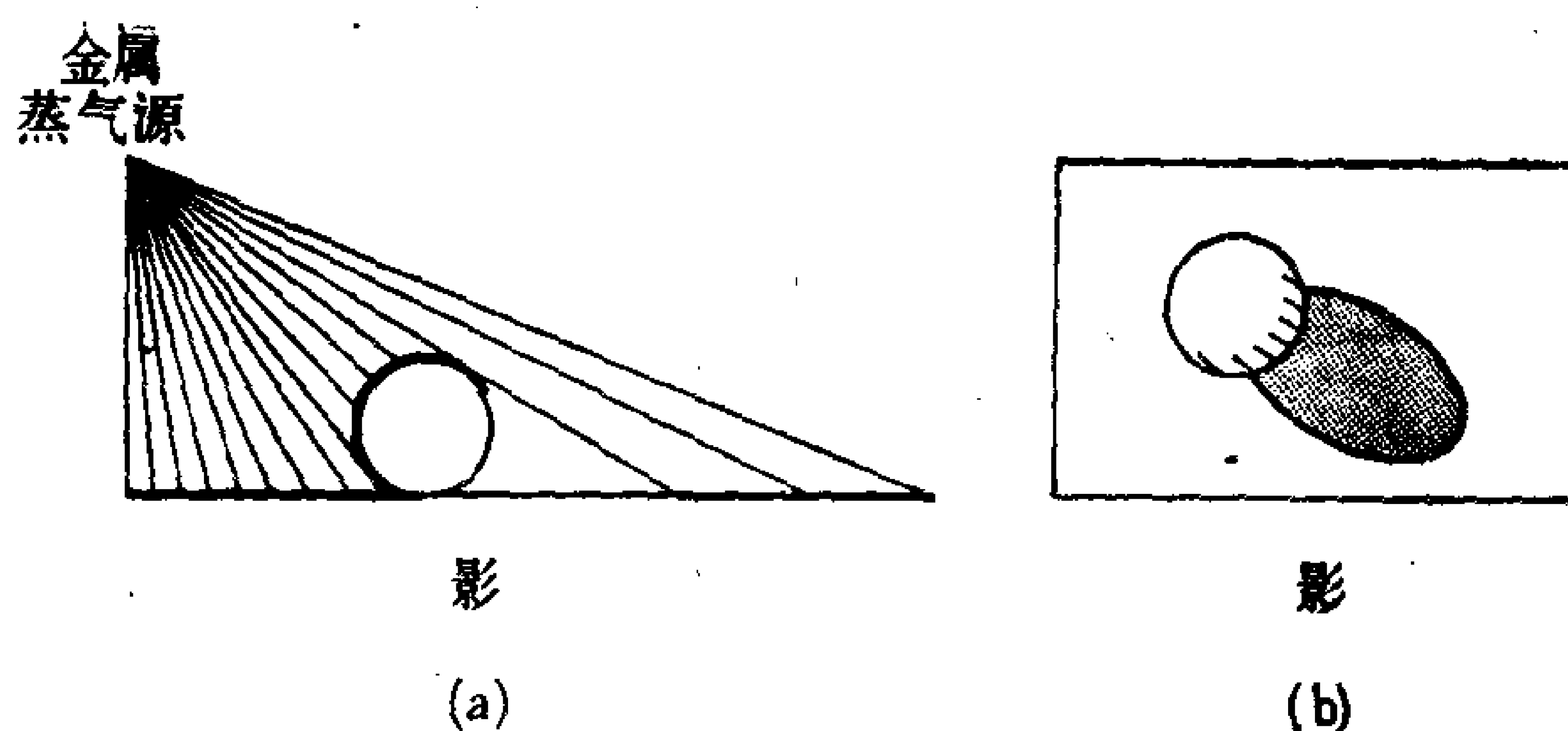


图1.3 经金属蒸气造影的球形质点的
（a）侧视图与（b）顶视图。

地铸造出样品的影。这种情况示意地表示于图1.3中。图1.9(a)与(b)是用这种方法改进后的实际照片。经过造影，视野展示出丰富得多的细节，就象太阳斜照时从飞机上看到的景色那样。

如果已知蒸气源相对于样品的角度位置，从样品影的长度借助于简单的三角计算可以求出质点的厚度。另一个方法是，采用球形参比质点进行校准，此球形参比质点的影长可以用做为标准，以计算其他质点的厚度。

这一节开始时曾推荐显微镜是研究胶体质点的理想工具。光学显微镜的观测范围有限，而电子显微镜显然可以包括整个胶体大小范围。可是，甚至电子显微镜也还存在着很实际的不利方面。一般的电子显微镜要求样品置于真空环境中，以利于用电子束观察。因此，在观察前分散体应蒸发至干。得到的结果虽能提供一定的资料，但它和原来两相分散体的关系很象压花和树上鲜花的类似关系。在下面几章我们将讨论保持原样条件下鉴定胶体质点的一些方法，特别是关于质点量。

尽管有方才所说的一些限制，但化学中还没有一个别的分支能够指望直接看到想要看的质点，而化学工作者正期待着这样的前景。但是，对于有些胶体这是可能的，我们不应错过鉴赏的机会。图1.4，1.5，1.9和1.10是一些憎液胶体的电子显微镜照片。

在下面几节中我们将对这些照片逐一加以说明。

§1.6 质点大小与形状

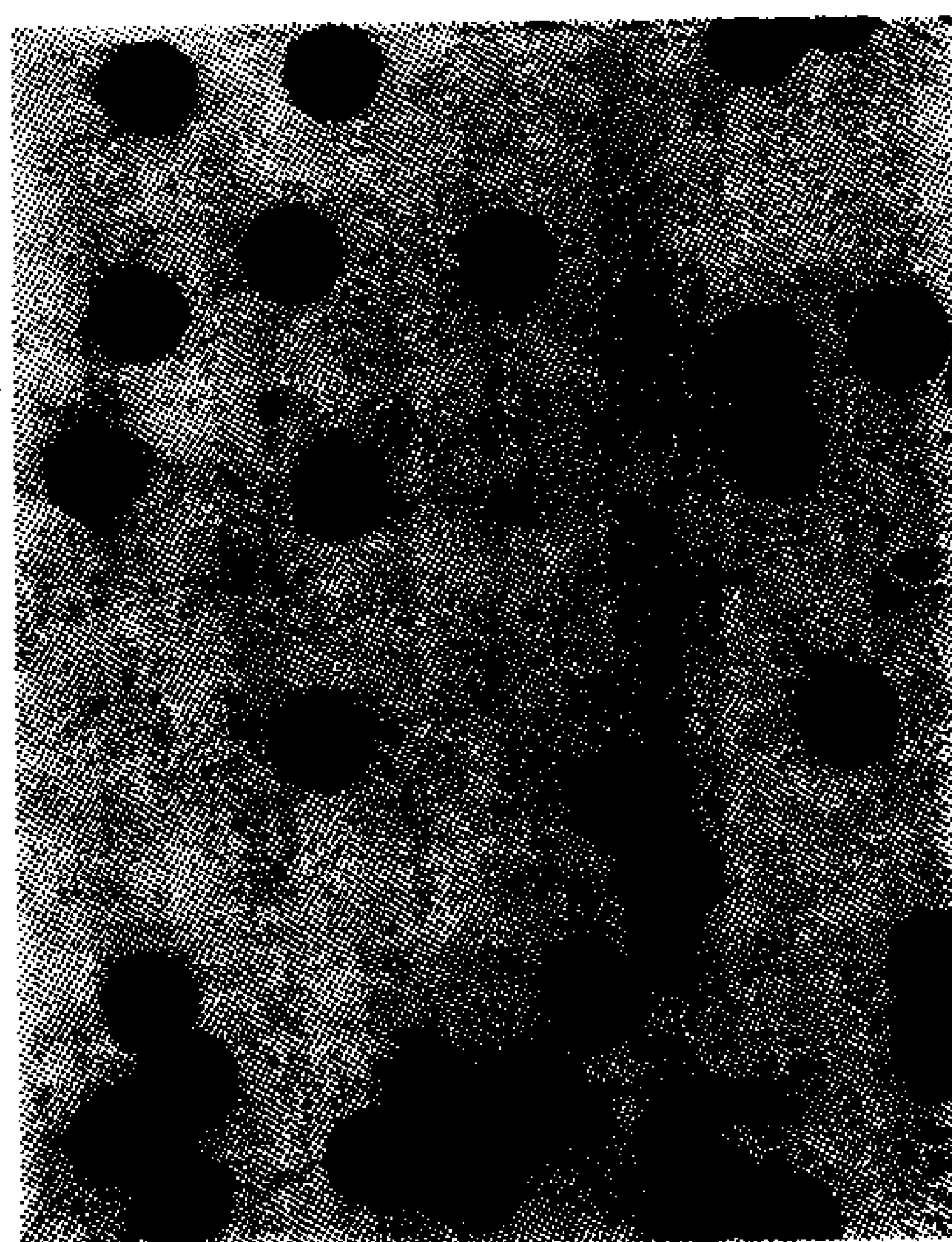


图1.4 交联的单分散聚苯乙烯胶乳质点的电子显微镜照片。此胶乳是用做校准标准的市售商品（平均直径为0.500μm）。

图1.4是用经苯二乙烯交联的聚苯乙烯制得的胶乳质点的电子显微镜照片。这些质点的大小相当均一。这样的样品叫作单分散，与含有各种大小质点的多分散体系适成对照。在本章的后面几节里，我们对于多分散体系还要详加讨论。图1.4中的质点亦属理想球形。此图可当作是在§1.2中讨论的一群假想球的照片，只是所涉及的材料性质不同而已。很难想象出一群质点，对它们的描述还会比图1.4中的胶乳质点还要容易些。用球半径这样单独一个参数是按照线度来表征分散相。如果材料的密度为已知，则单个质点的质量亦属完全确定。图1.4中质点半径是2.50×10^{-5}厘米；因此，球的体积是6.54×10^{-14}厘米^3。聚苯乙烯的密度约为1.05克/厘米^3，则图1.4中单个质点的质量是6.87×10^{-14}克。

当涉及憎液胶体时，我们一般指明单个质点的质量，即每个质点的克数。当讨论亲液胶体时，我们用分子量，即每摩尔的克数表示之，就象我们对低分子量物质的做法一样。当然，这二者相差一个Avogadro数。鉴于质点量比我们在一般化学中习惯的要大得多，我们必须特别仔细考虑报告结果时用的单位(即每个质

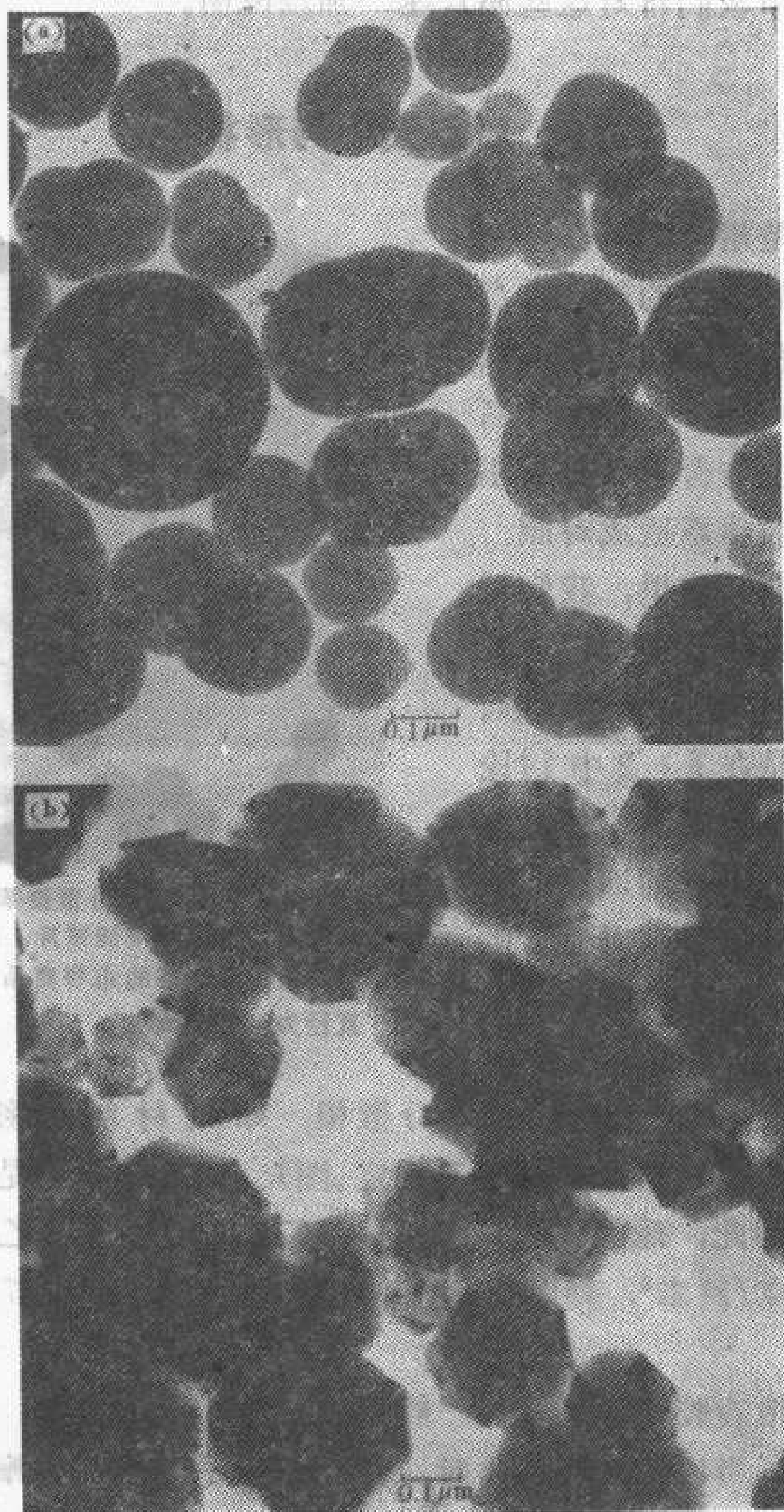


图1.5　碳黑质点的电子显微镜照片(150,000×)
(a)加热前；(b)无氧加热到2700°C之后。[引自F.A. Heckman, *Rubber Chem. Technol*. 37:1243(1964)。]

点或每摩尔)，因为我们可能不是立即能识别数字本身的。

单分散的球不仅最容易表征，而且也极少遇见。经仔细控制条件的聚合反应可以制备出图 1.4 所示的聚苯乙烯胶乳。这种胶乳用做光学与电子显微镜照片校准尺寸大小时的标准。

大多数两相胶体体系的质点既不是球形，也不属单分散。图1.5是碳黑质点的显微镜照片。一般说来，这个材料是烟灰，但改变其制备条件可以很好地控制其性质。图1.5(a)所示是所谓的热裂法碳黑，在照片上单个质点和部分熔合的质点都能看到。图1.5(b)是同一个碳黑样品经过2700℃无氧热处理之后[注意，不是图 1.5(a) 中的视域或质点]。处理后的质点呈现清晰的多面体形状，此种处理称为石墨化。

许多固体质点实际上并不是呈球形，但具有球那样高度对称的特点，并且往往近似地当成球看待。例如，一个多面体随其面数之增多，越来越接近于球体。图1.5(b)中所示石墨化后热裂法碳黑的原质点非常对称，可近似地当成球。同样，许多物质具有既不规则而又对称的质点，对此常常用称做“直径”的特征尺寸描述之。使用这个术语不一定意味着质点是球形的。

图 1.6 中示意画出的形状代表在一张光学显微镜照片或电子显微镜照片上可能看到的某些形状不规则的质点。质点投影面积等分线之线长是个参数，称做Martin直径。沿哪个方向量测Martin直径是任意规定的，但应始终一致，以避免主观偏差。图中画出的那些线即用来代表这个量。利用照片测量Martin直径最容易，但借助显微镜目镜上的活动叉丝通过直接观测也可以量出这些长度。

描述不规则质点的另一个方法是找出和该质点投影面积相等的圆的直径。其做法是在显微镜目镜中插入一个称做圆标线片的小配件，它仅仅是在透明玻片上刻有一组大小不同的圆。观测者从中决定哪个圆最接近于质点的投影面积。图1.7说明圆标线片测定不规则质点之大小的用法。现成的圆标线片上相邻圆的直径以$\sqrt{2}$倍递增。圆标线直径与Martin直径的测定都极为费时，因为

必须观测很大数目的质点得到的数值才有统计意义。过一会我们还要回到这个统计学问题上来。

用球做为实际质点的模型比用所有其他的几何体都有利，因为用单独一个参数就足以表征球。但是，有时分散体质点的形状很不对称，以致无论用什么方法定义的单独一个参数都无法描述这种质点。此种情况下，最好的办法是把质点当作

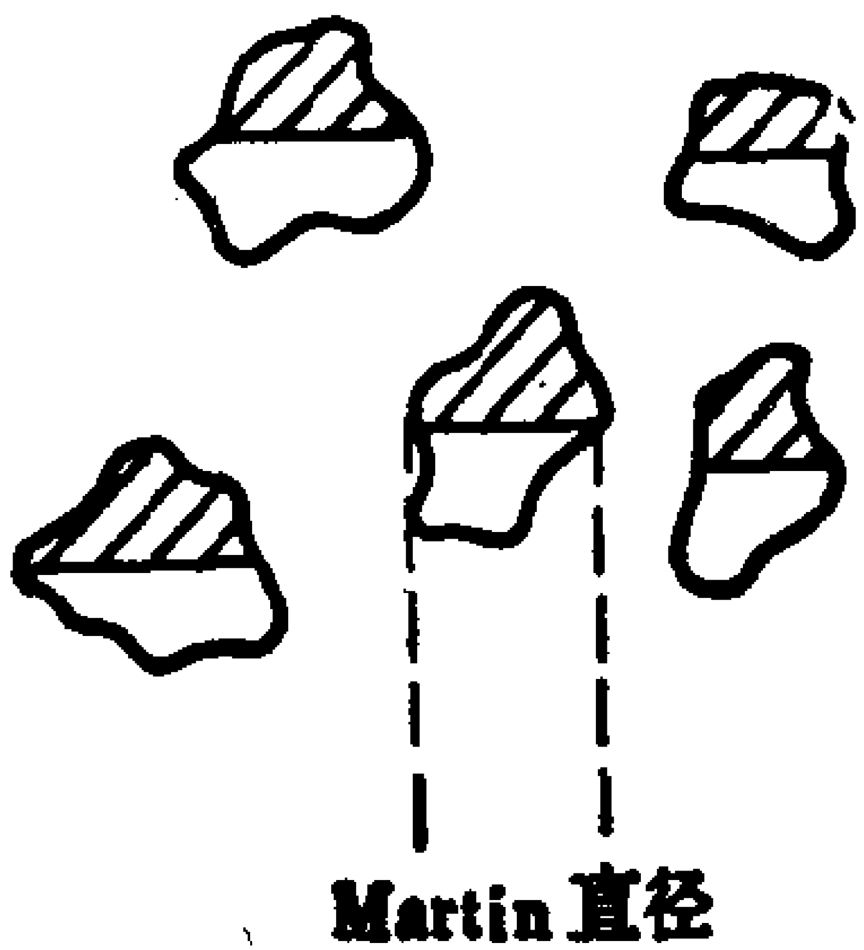


图1.6 不规则质点的Martin直径的示意说明

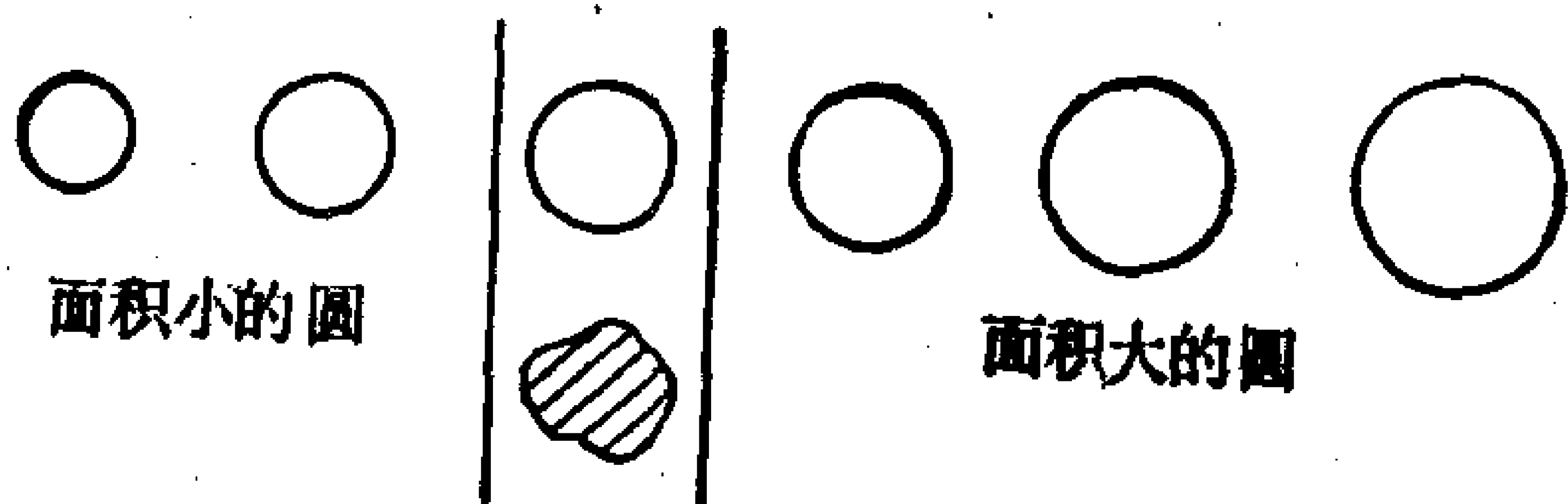


图1.7 利用圆标线估算不规则质点的特征尺寸

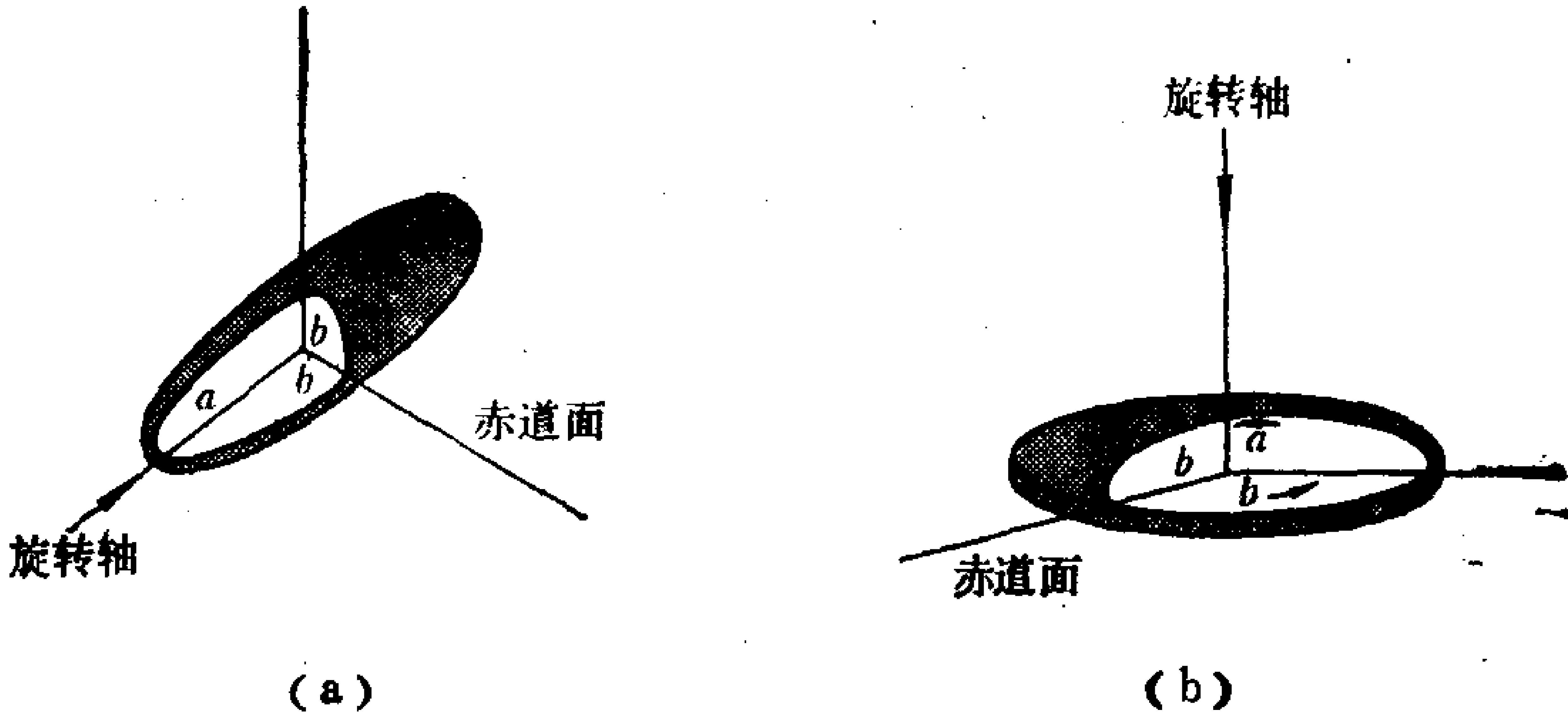


图1.8 半轴与旋转轴间呈一定关系的椭球体
(a)长椭球体($a>b$)；(b)扁椭球体($a<b$)。

一个旋转椭球体。旋转椭球体是三维物体，它是一个椭圆绕其中的一个轴转动一周的结果。我们规定a是椭球体沿转轴方向量得

的“半径”，b 代表赤道面上的“半径”。很显然，倘若这两个半径的尺寸相等，质点为球体；若$a>b$，质点叫做长椭球体；若$a<b$，叫做扁椭球体。图1.8是对这两种几何形状的图示说明。比值a/b叫做椭球体的轴比，常常用做为质点偏离球体的量度。例如我们在第二章和第三章分别讨论粘度与沉降时，轴比起着重要作用。如果$a\gg b$，长椭球体接近于圆柱体，因此常用于描述棒状质点，如图1.9(a)所示的烟草斑纹病毒质点。同样，若$a\ll b$，扁椭球体接近于盘状。因此，甚至图1.9(b)中不规则的粘土薄片可以近似地当作扁椭球体。

很显然，用二参数的椭球几何体描述不对称质点，远比用单独一个参数的球状几何体准确得多。下面我们将看到，正如一般采用两个参数来描述不对称质点一样，最好也用两个参数来表征多分散体系。有人也许认为，在这两种情况下采用两个以上的参数会更好些。有时可能确是如此，但实验上的困难或不定因素往往使其行不通。

另外还有一种质点几何形状应予提及。设有一段线或者别的柔性材料，让它在大容器中自由地翻腾一会儿。如此处理后的线肯定会乱成一团。许多长链分子具有足够的柔性，在热运动的影响下可以和线一样采取无规构型。这种“无规线团”大概是对称的，而不是伸展的。因此，我们将常常提到这样一个线团的半径。在§3.12中详细讨论无规线团。

§1.7 聚集作用

我们已经介绍过这样的概念：分散体系的原质点趋向于聚结成更大的结构，称之为絮块或聚集体。引起这种聚集作用的质点间力的本性是胶体化学中令人最感兴趣的领域之一。若不存在相互作用，胶体分散体在许多方面和理想气体相象，分散体中的各个质点也是互相独立的。虽然物理化学的发展有赖于理想气体，

(a)

0.20μm

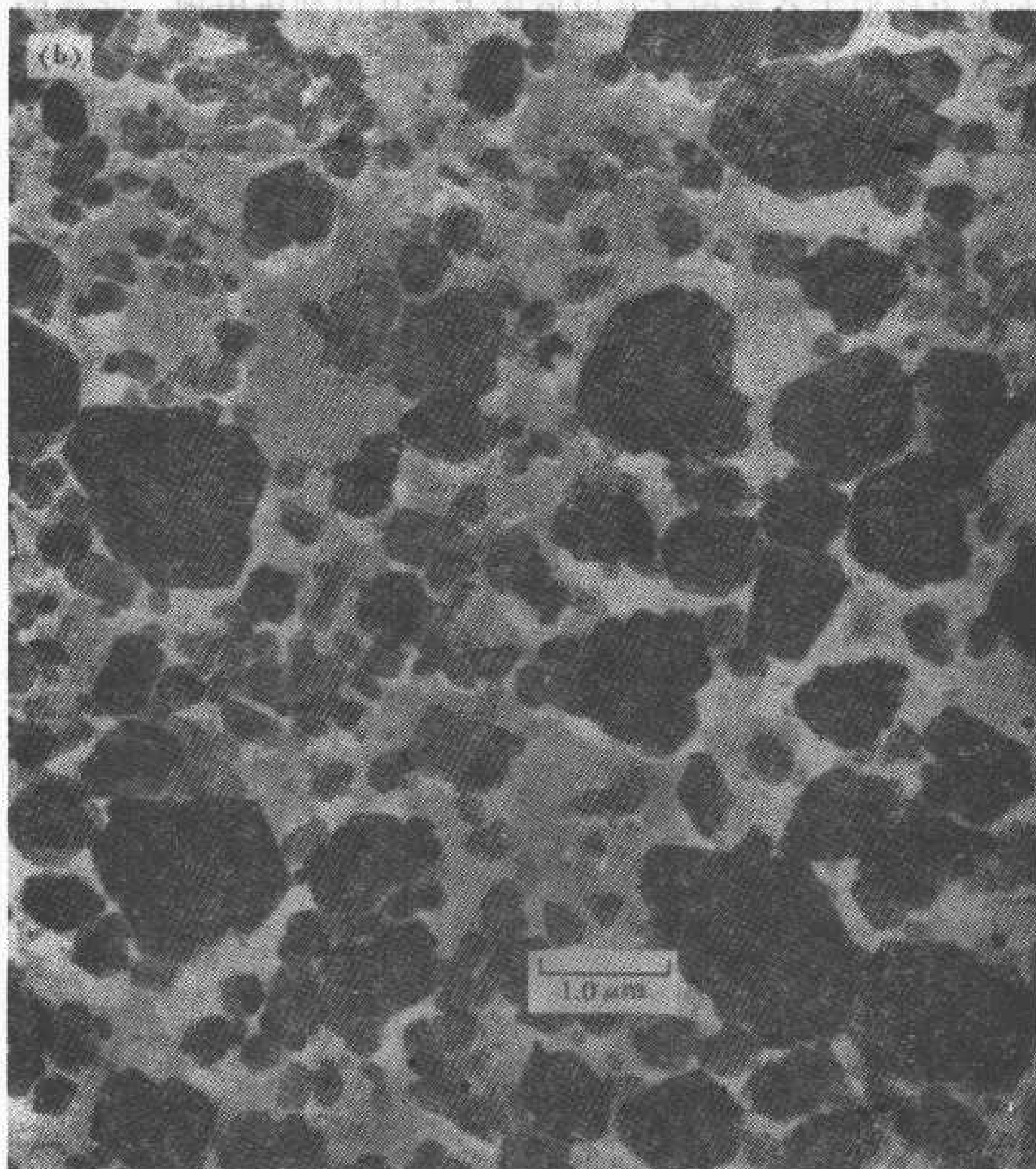


图1.9 两种不同类型的质点的电子显微镜照片，代表偏离球形质点的两种极端情况。（两张照片皆用造影法提高了反差）。(a)烟草斑纹病毒质点(蒙Carl Zeiss公司提供)；(b)粘土(钠高岭土)质点，平均直径0.2μm(等效圆直径)。[引自M. D. Luh and R. A. Bader, *J. Colloid Interface Sci.* 33:589 (1970) .]

但显然非理想气体更有意思！同样，对絮凝表现为不稳定的胶体体系比起稳定的体系，可以就质点间力的本性提供丰富得多的资料。我们对絮凝过程的讨论将推迟到第十章中才进行，此刻对絮块——絮凝过程中产生的动力单位——讲几点是必要的。

在许多情况下分散相不是以原质点而是以絮块出现。这样的体系中絮块可能进一步断开，但原质点不再细分，或者是可能聚集成更大的絮块，这些都关系不大。实际分散在连续相中的质点是絮块。分散体中实际存在的单元的大小、形状以及浓度决定分散体本身的性质。事实上，有些物质——例如槽法碳黑和炉法碳黑——具有坚固地熔连的絮块状结构作为其原质点。图1.10所示是这种质点的一例。

当一张电子显微镜照片指示有聚集迹象时，我们应该想到这

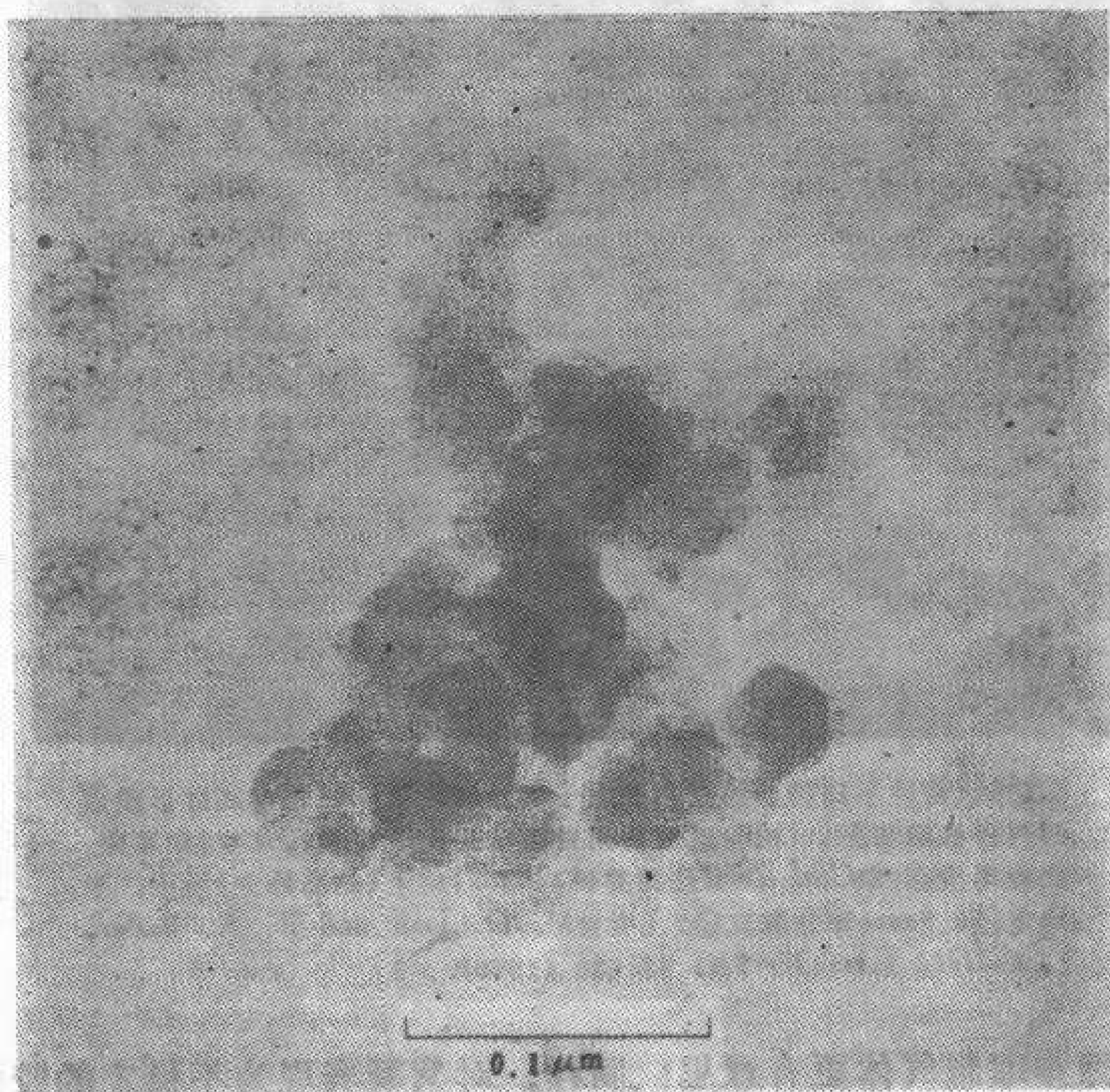


图1.10　单独的碳黑（炉法碳黑）质点（Vulcan 6，ISAF，N-220）的透射电子显微镜照片（500,000×），表明这一材料的原质点具有熔连絮块结构。

可能是电镜制样引起的假象。换言之，一个胶体处于分散状态时具有的絮凝程度和同一样品在电镜照片上出现的程度可能出入很大。在这方面，光学显微镜方法要可靠些，因为实际的分散体不用先将连续相蒸干即可进行观测。再有，在光学显微镜和电子显微镜方法中看到的都是质点的投影像，所以单靠显微镜观察常常不足以辨别图1.10所示的那种质点和眞正的絮块，后者的结构比较容易拆散。

其次，设想我们想要利用显微镜相片来测量絮块或絮块状质点的特征大小。作为一级近似，我们不妨认为絮凝过程产生出不规则的，但平均而言是对称的质点，就象无规线团的情形那样。这样，我们可以根据周界的尺寸，例如 Martin 直径或者从圆标线测得的等效圆直径来描写絮块。下一步，假定我们希望求出包在周界里面的絮块质量。把线性尺寸换算成质点质量，必须知道质点形状和密度。我们已讨论过把不规则质点看作是球时所涉及的近似处理。但在这里，除了已经讨论过的几何学上的近似外，我们还遇到另外一个问题：即，把质点体积换算成质点质量时，对絮块密度应取什么值？如果已经量得“絮块”的尺寸，很显然一定要用到“絮块”的密度。后者介于分散相和连续相的密度之间，其确切数值取决于絮块的构造。当然，可以设法估算一个聚集体中原质点的数目，再利用质点的尺寸与密度，以作为求算絮块质量的代用手段。然而，问题的关键在于当分散质点絮凝时，分散单位的性质总是介于分散相和连续相这两个不同相的性质之间。在第三章中我们将再度遇到这个困难，因为沉降涉及到下沉单位的密度，而不论其为多大。

研究絮块的一个很有意思的途径是计算机模拟方法。在这个方法中由计算机“组合”聚集体。计算机用随机数来确定每个原质点接近正在长大的絮块时的坐标位置。现时研究得最多的模型由球形原质点组成，虽然球的线性组合已经用来模拟非对称原质点。有些研究中把接触时的附着几率当成一个变量。正如凭直观

可以预料的那样，最初接触时的附着几率高，得到的絮块结构比较开放；另一方面，如果添加上去的质点在附牢之前可以沿生长着的絮块之表面滚动，则生成比较致密的结构。图1.11是这种方式组合成的无规絮块的投影简图。将图1.11与图1.10对照，显然它很象一个实际的絮块状质点。

计算机模拟方法经过改动更加符合实际，它可以处理小絮块连结成大絮块，而不限于只是添加原质点。由此产生的结构比单单添加原质点时得到的甚至还要扩展。

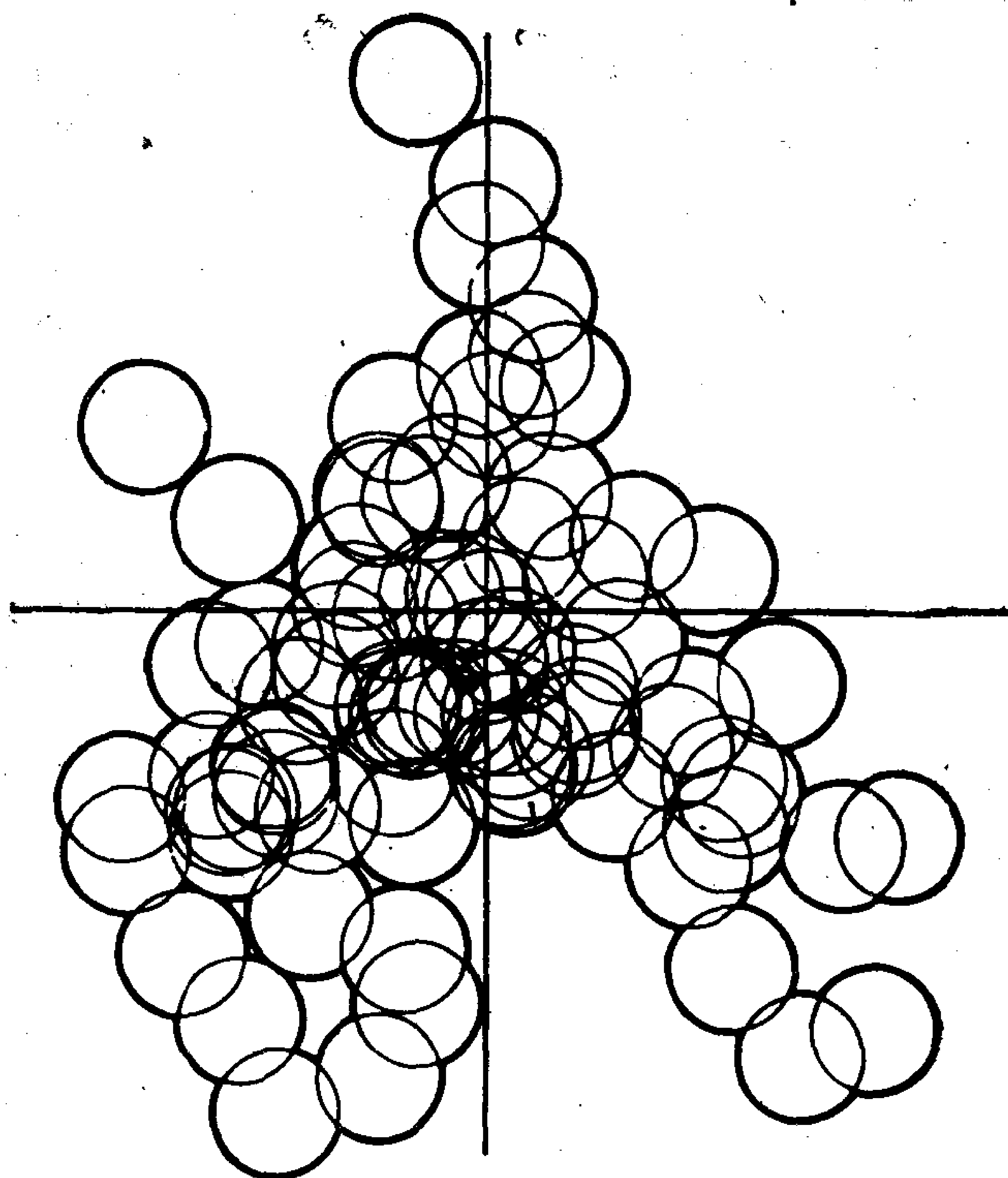


图1.11 由76个球形原质点构成的絮块的计算机模拟
粗黑点代表重心。[引自M.J.Vold, *J.Colloid Sci.* 18:684(1963)。]

这些计算机模拟可以求算絮块里面原质点的密度，这是把絮块性质与其组成联系起来的重要资料。但是，如同可以预料的那样，事先知道对一个具体体系采用什么模型确有困难。可是，这个方法的确可以对已知的结构作出某些很有意思的事后解释。另一个紧密相关的问题也已用计算机模拟加以研究，此即沉降物占的体积。如同絮块的情形一样，发现当接触时的附着几率增加，沉降物变得更加臃肿。

上述对絮块的讨论给我们指出了我们尚未充分考虑过的分散体之另一重要特征——多分散性。单分散体系属于例外情况而不是普遍现象。甚至偶而遇有单分散体系存在时，所出现的絮凝作用会导致质点大小有个分布，这是由于絮凝过程的无序本性所致。

§ 1.8 多分散性

对于我们感兴趣的分散体系，唯一可采取的现实态度是承认其为多分散。甚至图1.4中外表看来非常均一的质点，也包含着质点大小有个窄的分布。质点大小分布宽度可以忽略不计的情形实属少见，而一般地说，需要用统计方法描述胶体分散体。

学自然科学的学生一般在两个不同地方遇到统计学，其中之一涉及处理实验数据。依据这个观点，所有量得的量都有某种误差，这就提出报告多次测量结果的最佳方式问题。这显然和我们讨论的问题，例如描述图1.5或图1.9中质点的“特征尺寸”有关系。另外还有个地方理科学生会遇到统计学，此即对于在大量的不同状态之间作变化的总体或大数总体的理论描述，例如在气体分子运动论中。我们亦将涉及到这方面的统计学。例如，我们前面考虑的成为无规线团的一根线，当其被抖动时连续不断地改变其尺寸和形状。

在我们看来，统计学这两类应用的差别主要在于，我们能够

从体系中得到的数据之性质不同。有些时候，例如分析显微镜相片时，我们知道的是大量质点的个体数据。这种情况下我们的问题是如何把这些数据浓缩成几个关键参数。在另外的情况下，实验量本身是个"平均"量。于是，我们的问题是：和这个平均量相符合一致的是哪类分布。这两种情况根据的事实是所研究的量的数值存在一个分布。在这里我们将考虑这些统计学专题的某些方面，如需进一步了解，应查阅统计学参考书。

设我们对一张电镜相片上一定视域内的多分散球的直径刚做了测量。我们的目的是根据测出的数据找出适当方式描述这个体系。要使统计处理可靠有效，要求观测次数相当之多。因此，仅仅把测量结果列成表是不够的，显然需要对数据加以浓缩取其精华。通常，朝此方面努力的第一步是采用一项方法，叫做数据的分类。分类是把观测到的量分成10至20个等级，称之为级分。少于10个等级造成对分布之描述在细节上受到损失；多于20个等

表1.4　400个球形质点之假想分布[a]

级分范围 ≤d<(μm)	级标d_i (μm)	质点数 n_i	在质点总数中级分占的分数f_i	$d \leqslant d_i$之质点总数$n_{T,i}$
0—0.1	0.05	7	0.018	7
0.1—0.2	0.15	15	0.038	22
0.2—0.3	0.25	18	0.045	40
0.3—0.4	0.35	28	0.070	68
0.4—0.5	0.45	32	0.080	100
0.5—0.6	0.55	70	0.175	170
0.6—0.7	0.65	65	0.163	235
0.7—0.8	0.75	59	0.148	294
0.8—0.9	0.85	45	0.113	339
0.9—1.0	0.95	38	0.095	377
1.0—1.1	1.05	19	0.048	396
1.1—1.2	1.15	4	0.010	400

a　数据分成12个级分，并列出每个级分的级标、质点数、质点占的分数以及直至包括该级分在内的质点总数。

级，所收效果与化的功夫相比属于事倍功半。因此，如果我们在一张电镜相片上看到所有质点的直径全都小于1.2微米，那末把它们分成0.1微米宽的若干级分便是合理的。也就是说，直径小于0.1微米的所有质点归入一个级分，属于0.1微米$\leqslant d<$0.2微米的那些质点归入第二个级分，以此类推，直到第十二个级分为止，最末的级分包括的质点属于1.1微米$\leqslant d<$1.2微米。把每个级分的质点数列成表，即得到这样一个样品的频率分布。表1.4代表假想的一群球的频率分布。本节中所有的数字例子全都根据这个400质点组成的样品。每个级分用其范围的中点，即叫作级标的那个量表示之，级分i的级标符号为d_i。与此相类似，我们规定各级分的质点数目是n_i。

对频率分布常用的图解表示法是直方图，在这矩形图中横坐标代表级标，矩形高度正比于级分的质点数。有时，规定纵坐标代表级分的质点分数f_i。图1.12(a)是根据表1.4中数据画出的直

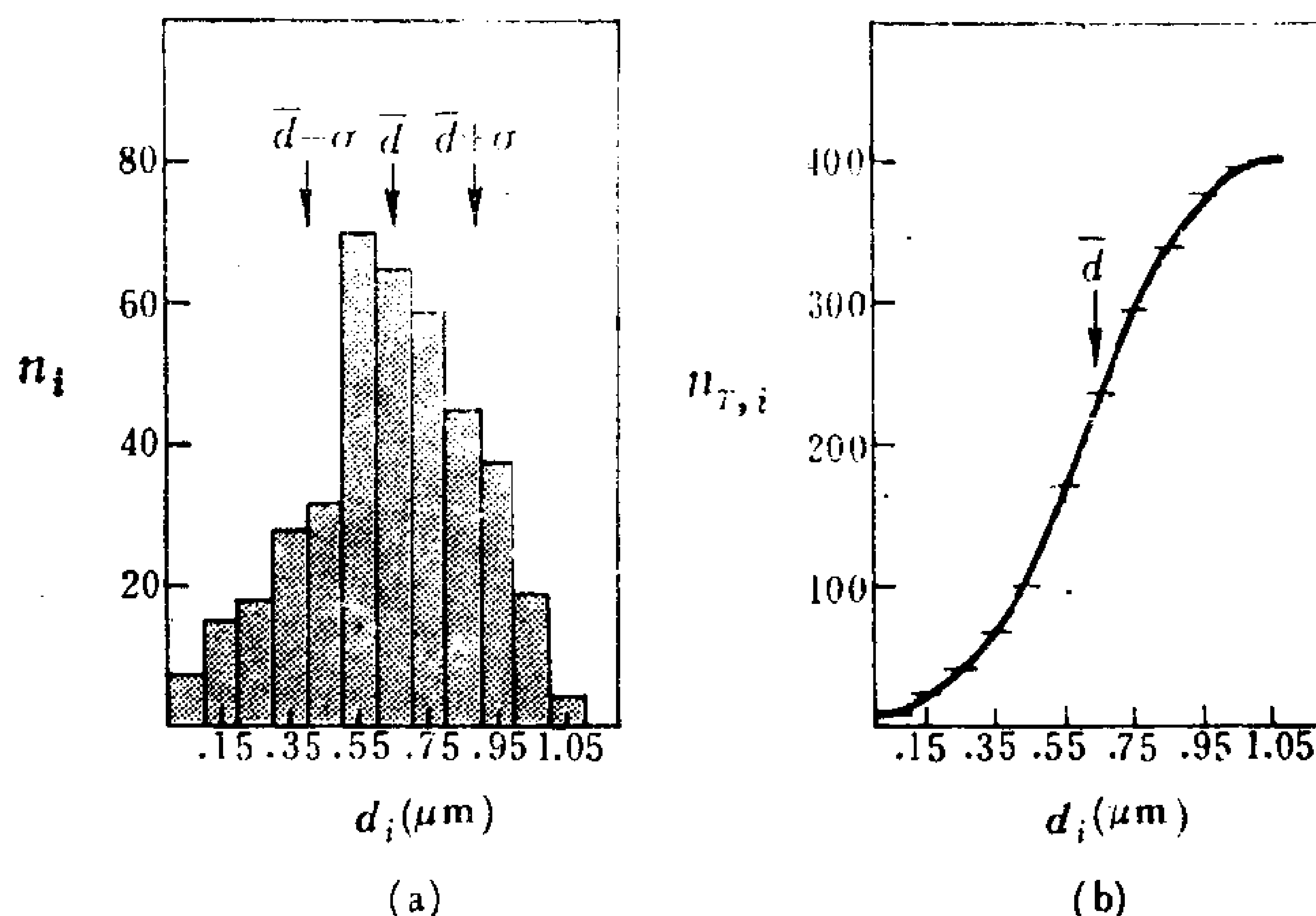


图1.12 表1.4中数据的图解表示法
(a) 数据表示成直方图；
(b) 表示成累积分布曲线。

方图。显然，当级分数目趋近无穷大时，每个级分范围的宽度趋近于零，这时直方图变成平滑的曲线。分布函数给出这些平滑曲线的方程。但是，实际上直方图是平滑函数的一种方便的近似表示。

有时这类数据用另一种方式表示，此即累积曲线，它以直径小于（有时是大于）和等于某个 d_i 值的质点总数（或质点分数）对 d_i 作图而得。图1.12(b)表示用1.12(a)所示直方图 的 相同数据画出的累积曲线图。累积曲线相当于将频率分布积分到规定的级标时的积分值。在第三章将结合沉降讨论累积分布曲线。

§1.9　一些平均直径

虽然直方图是表示数据的一种方便的图示方式，但常常需要一种更加简明的表示方法。平均值和标准偏差是大家最熟悉的用于此种目的的两个数值参数。下面两个式子是平均值$\bar{d}$的定义

$$\bar{d} = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \tag{8}$$

和分布的标准偏差 σ 的定义

$$\sigma = \left[\frac{\sum_i n_i (d_i - \bar{d})^2}{\sum_i n_i - 1}\right]^{1/2} \tag{9}$$

$\sum n_i$ 代表全体质点的总数，对指定的问题而言它是个恒值，故式（8）可以写成：

$$\bar{d} = \sum_i f_i d_i \tag{10}$$

因为 $f_i = n_i/\sum_i n_i$。对标准偏差可以写出类似的结果，条件是质点的总数很大，足以使近似式 $n_T - 1 = n_T$ 成立：

$$\sigma = \left[\sum_i f_i (d_i - \bar{d})^2\right]^{1/2} \tag{11}$$

对标准偏差的意义应予以说明。数量$d_i - \bar{d}$是个别值对平均值的偏差。由于这些偏差可正可负，故平均之前应先平方之。得到的方均根值衡量某一样品数据的散落程度。从计算观点，下面的式子提供更为简易的求算σ的方法：

$$\sigma = [\overline{d^2} - (\bar{d})^2]^{1/2} \tag{12}$$

在这里，引入分布函数的矩概念很方便。分布围绕d_0点的k阶矩的一般定义用下式表示

$$k\text{阶矩} = \sum_i f_i (d_i - d_0)^k \tag{13}$$

其中，指数k的数值明确规定属于几阶矩。这个定义类似于物理学中“矩”的定义，不同点是这里在式中用“加权因子”而不用质量。平均值是围绕原点的一阶矩，因为当式（13）中$d_0 = 0$和$k = 1$时得出式（10）。同样，标准偏差是围绕平均值（$d_0 = \bar{d}$）的二阶矩（$k = 2$）的方根。因此，一个分布函数的一阶矩衡量分布的位置，二阶矩是分布宽度的量度。高阶矩也可以对分布形状提供一些资料。例如，三阶矩是分布的“歪度”或偏度的量度。对称分布时三阶矩等于零。三阶矩等于正值或负值取决于分布中大于还是小于平均值的质点占的比例偏高。四阶矩（叫作峰度）大体上是峭度的量度，但这个量的意义还有疑问。

表1.4中数据的平均值与标准偏差分别是0.64和0.24微米；在图1.12(a)和(b)中$\bar{d}$亦已标出。

在表面与胶体化学中，质点直径（或半径）和分子量用“平均值”表示极为常见。一些最为广泛遇见的平均值列于表1.5中，包括其名称，符号和定义。“平均值”定义不止一种，其所以需要如此是由于：当不同的实验方法应用于多分散体系时，对总体“平均”性质的理解各不相同。通过后面几章对各种具体方法的讨论，我们对这一点将得到更好的了解。例如在第四章我们将发现渗透压测量的是多分散体系的数均分子量。在第五章，我们将看到光散射测得的是重均分子量。此刻，我们注重这些量的统计

定义，很少涉及它们间差别的来源。在这一节中我们主要讨论各种平均直径，下节讨论各种平均分子量。

式（8）和（10）是计算平均值的一般公式。这两个式子彼此不同是因为：式（10）中根据定义加权因子已经归一化，而式（8）中沒有归一化。加权因子归一化是指：对全体而言，各加权因子之和等于1。这项考虑在计算中的某一步总归是要引入的。当采用在全体中占的分数作为加权因子时，通过加权因子的定义引进了归一化。若采用级分之含量作为加权因子，则相应乘积之总和应除以加权因子之和，所以归一化这项条件最终已包括进去。

表1.5 表面与胶体化学中几种常见的“平均值”及其定义式

名称	符号	定义	所平均的量	加权因子
数均	$\overline{d}$（及$\overline{M_n}$）	$\frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i}$	直径（及分子量）	级分占的数目
重均	$\overline{M_w}$	$\frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$	分子量	级分占的重量
围绕原点的二阶矩	$\overline{d^2}$	$\frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i}$	直径平方	级分占的数目
表面平均	$\overline{d}_s$	$(\overline{d^2})^{1/2}$	直径平方	级分占的数目
围绕原点的三阶矩	$\overline{d^3}$	$\frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i}$	直径立方	级分占的数目
体积平均	$\overline{d}_v$	$(\overline{d^3})^{1/3}$	直径立方	级分占的数目

对表1.5之检查表明，有两种基本做法产生出表中列出的各种平均值，即

1. 将直径或分子量以外的量进行平均；
2. 采用级分占的数目之外的某个量做加权因子。

例如，用n_i做加权因子将d_i^2平均得到围绕原点的二阶矩。同

样，用每个级分的重量做加权因子，将分布的分子量平均，可得到$\overline{M}_w$。归一化的必要性在于保证$\overline{M}_w$和$\overline{M}_n$的单位相同。但是，高阶矩的单位是一阶矩单位的平方或立方。所以，欲自高阶矩求出"特征线性尺寸"，一般取适当的根值。由此可看到，表1.5中的表面平均直径和体积平均直径分别是二阶矩的方根和三阶矩的立方根值。在下面几段我们讨论$\overline{d}_s$和$\overline{d}_v$的具体意义。

为了了解$\overline{d}_s$的物理意义，我们来计算表1.4样品中一个质点的平均表面积。为此，我们按球之大小算出各个级分对面积的贡献，然后以级分中的质点数为加权因子把各级分之贡献加在一起，最后将得到的总和除以质点总数。这就得出每个质点平均面积$\overline{A}$的计算式：

$$\overline{A} = \frac{\pi \sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i} = \pi \sum_i f_i d_i^2 \tag{14}$$

除了相差π外，这和分布围绕原点的二阶矩[式(13)中$k=2, d_0=0$]相同。具有这一"平均"面积的球直径是表面平均直径$\overline{d}_s$，且等于

$$\overline{d}_s = \left(\sum_i f_i d_i^2\right)^{1/2} \tag{15}$$

多分散体系的表面平均直径总是大于数均直径，因为较大的直径对平方求和的贡献相对地大于对直接求和之贡献。表1.6列出表1.4中分散体的数均直径与表面平均直径，还包括与之有关的每个质点的平均面积。请注意，利用$\overline{d}$算出的面积低得多。

前面讨论表面平均直径时，曾假定关于质点大小分布的详细资料属于现成数据。设关于样品的已知资料改为单位重量所含的质点数（用渗透压法测定，见第四章）和单位重量的总表面积（用气体吸附测定，见第八章）。单位重量的面积与单位重量的质点数之比给出每个质点的平均面积，它是与式（14）相类似的量。假定质点是球形，这个平均面积为π除后取方根，即得到与

每个质点平均面积有关连的直径$\overline{d}_s$。对同一个分布，此$\overline{d}_s$值

表1.6 表1.4球分布的数均直径、表面平均直径和体积平均直径[a]

物理量	数值
平均直径$\overline{d}$	$= 0.64\mu m$
表面平均直径$\overline{d}_s$	$= 0.68\mu m$
体积平均直径$\overline{d}_v$	$= 0.72\mu m$
根据$\overline{d}$算出的平均面积$\pi\overline{d}^2$	$= 1.29\mu m^2$
根据$\overline{d}_s$算出的平均面积$\pi\overline{d}_s^2$	$= 1.46\mu m^2$
根据$\overline{d}$算出的平均体积$\frac{1}{6}\pi\overline{d}^3$	$= 0.14\mu m^3$
根据$\overline{d}_v$算出的平均体积$\frac{1}{6}\pi\overline{d}_v^3$	$= 0.19\mu m^3$

[a] 还包括按$\overline{d}$、$\overline{d}_s$或$\overline{d}_v$算出的诸平均面积与平均体积间的比较。

和显微镜法得到的质点平均直径不相同。这种差别又是用不同的实验方法测量多分散样品时平均方式不同所引起的。

对体积平均直径的物理意义可以做类似的分析。例如，利用表1.4所示分布可以计算各级分的球体积，再取平均：

$$\overline{V} = \frac{\frac{1}{6}\pi\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i} = \frac{1}{6}\pi\sum_i f_i d_i^3 \tag{16}$$

具有此平均体积的球直径即为体积平均直径$\overline{d}_v$：

$$\overline{d}_v = \left(\sum_i f_i d_i^3\right)^{1/3} \tag{17}$$

我们看到：$\overline{d}_v$大于表面平均直径，因为立方导致质点大的级分有更大的贡献。

我们还可以考虑怎样从实验求得此量。我们如果测得单位重量的质点数(渗透压法)和单位重量之体积（密度法)，也就量出每

个质点的平均体积。把质点当成是球，可以算出与每个质点的这种平均体积有关的直径$\overline{d_v}$。

总起来说，应注意一多分散体系的数均、表面平均、和体积平均直径的相对大小顺序是

$$\overline{d}<\overline{d_s}<\overline{d_v} \tag{18}$$

只有单分散体系这三个参数的数值全都相等。独立地测量其中的任意两个数，其比值偏离 1 常用以说明此分散体为多分散。我们在下一节中将看到，对不同方法测得的平均值进行这种比较，对表征分子量分布很有用处。

结束本节时我们还要提到一点：对分布量的频率有时用一个数学式——理论分布函数表示之，而不用离散的加权因子。这时，式(10)中的加和用积分代替，并且对变量的全域进行积分。我们在 § 1.11中还要讨论理论分布函数，在 § 3.11与 § 3.12中将利用这种途径计算各种平均值。

§ 1.10 平均分子量

不仅质点的线度可以有多种方式平均，实际上我们接触更为频繁的将是质点量的，而不是质点线度的各种平均值。不过，质点线度更加容易形象化，并且适合于通过显微镜方法来表征多分散体系。现在我们把注意力转向表1.5中介绍过的分子量的两种常用平均方式：数均与重均。

设将一分散体分成许多等级，其中第 i 级分有 n_i 个质点，分子量是 M_i。于是数均分子量 $\overline{M}_n$ 等于

$$\overline{M}_n=\frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}=\sum_i f_i M_i \tag{19}$$

或者，我们可以这样定义平均值：采用各级分的质点重量 w_i 而不是质点数目作为加权因子，得到的平均值叫重均分子量 $\overline{M}_w$：

$$\overline{M}_w=\frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \tag{20}$$

一定大小的级分中物质重量是该级分中质点数与其分子量之积。故式(20)可以写成

$$\overline{M}_w=\frac{\sum_i (n_i M_i)M_i}{\sum_i n_i M_i}=\frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}=\frac{\sum_i f_i M_i^2}{\sum_i f_i M_i} \tag{21}$$

由此看到，重均分子量等于分布围绕原点之二阶矩与一阶矩的比值。前已指出：我们即将讲到通过测量一多分散体系的渗透压，可以实验测定 $\overline{M}_n$（第四章）；并且光散射实验能使我们测出 $\overline{M}_w$（第五章）。根据这些不同平均值的定义并从不等式(18)类推，可得出

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}\geqslant 1 \tag{22}$$

只有当体系为单分散时，式(22)中的等号才成立。同样，此处比值对 1 的偏离程度亦可用以衡量多分散性。

比值 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 与分子量分布标准偏差间的关系不难求之如下。自式(21)显然得到

$$\sum_i f_i M_i^2=\overline{M}_w\sum_i f_i M_i=\overline{M}_w\overline{M}_n \tag{23}$$

根据平均值的一般定义，上式左方亦可写成 $\overline{M^2}$。将此结果代入式(12)中，我们可以将之改写成

$$\sigma=(\overline{M}_n\overline{M}_w-\overline{M}_n^2)^{1/2}=\overline{M}_n\left(\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}-1\right)^{1/2} \tag{24}$$*

因此，上述分子量比值比 1 大出的那部分的平方根是以数均分子量为基准时对分布标准偏差的量度。

作为上述这些定义的数字例子，我们可以计算表 1.4 中球分

---

* 原书此式中 $\overline{M}_n^2$ 误为 $\overline{M_n^2}$——译者注。

布的数均及重均质点质量，但要规定物质的密度。假定此物质是密度为1.0克/厘米^{3}的水，按照质点质量对此分散体的统计说明总结在表1.7中。质量变化范围非常之宽，故若一开始采用质量而不是直径划分级分，则这些结果的分级情形肯定不一样。但这里我们不再重新分级。表1.7的数据指出，400个水珠之总质量约是7.66×10^{-11}克。质点质量的数均值为每个质点1.92×10^{-13}克，而重均值是每个质点3.43×10^{-13}克。对于这个例子的多分散度，

表1.7 按照各级分中质点质量 m_i 和各级分的物质总重量 w_i，重新计算表1.4中的分布[a]

n_i	级标 d_i(μm)	$m_i=\frac{1}{6}\pi\rho d_i^3$ (g)	$n_i m_i = W_i$ (g)	$w_i m_i = n_i m_i^2$ (g²)
7	0.05	6.54×10^{-17}	4.58×10^{-16}	2.99×10^{-32}
15	0.15	1.76×10^{-15}	2.64×10^{-14}	4.65×10^{-29}
18	0.25	8.17×10^{-15}	1.47×10^{-13}	1.20×10^{-27}
28	0.35	2.25×10^{-14}	6.30×10^{-13}	1.42×10^{-26}
32	0.45	4.77×10^{-14}	1.53×10^{-12}	7.28×10^{-26}
70	0.55	8.69×10^{-14}	6.08×10^{-12}	5.29×10^{-25}
65	0.65	1.44×10^{-13}	9.36×10^{-12}	1.35×10^{-24}
59	0.75	2.21×10^{-13}	1.30×10^{-11}	2.88×10^{-24}
45	0.85	3.21×10^{-13}	1.44×10^{-11}	4.64×10^{-24}
38	0.95	4.49×10^{-13}	1.71×10^{-11}	7.66×10^{-24}
19	1.05	5.86×10^{-13}	1.11×10^{-11}	6.52×10^{-24}
4	1.15	7.96×10^{-13}	3.18×10^{-12}	2.53×10^{-24}
$\Sigma=400$			$\Sigma=7.66\times10^{-11}$	$\Sigma=2.63\times10^{-23}$

a 假定质点密度是1。

比值 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 等于1.79，按照式(24)，σ值约是每个质点为1.70×10^{-13}克。因为此项计算中密度取值是1.0克/厘米^3，故这群球的数均体积是每个质点为1.92×10^{-13}厘米^{3}或0.192微米^3，这和从表1.6中体积平均直径出发的计算结果是一样的。

所有这些不同的“平均值”确实容易使人搞混。但若对此毫无了解，对同一个样品采用得出不同平均值的两种方法测定分子量，并试图对测定结果不一致作出合理说明，那末会令人更加稀里糊涂。这些测量得到的数值不一致是样品多分散性的必然结果。正如我们已经看到的，这不仅是不可避免的，而且反倒有助于了解多分散程度。

§1.11 理论分布函数

前已指出，级分数目变得很大时直方图接近于平滑的分布曲线。有时希望用一个数学式表示分布函数，它可以连续地用于所测量的变量。这类函数中大家最熟悉的是正态分布函数（或称 Gauss 分布函数）：

$$f(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2\right] \tag{25}$$

此式中，$f(x)$表示质点的某项量在 x 与 $x+dx$ 之间时质点占的分数，它代替在离散分布中起相似作用的 f_i。正态分布有如下一些特性：在 $x=\bar{x}$ 处函数 $f(x)$有最大值；x 对平均值的偏离以标准偏差的分数或倍数计，而 $f(x)$随此种偏离之平方值指数地下降。指数前项因子使函数归一化，也就是说，曲线下面对 x 全体可能值（$-\infty$至$+\infty$）的积分值等于 1。分布宽则 σ 值大，这时指数项的下降不如窄分布那样快（大家当记得对所有偏离的计量皆属相对于标准偏差而言）。因为曲线下面的面积总是等于 1，故窄分布在最大值处的 $f(x)$有较大的值，而较宽的分布在最大值处有较小的函数值。这就是标准偏差出现在指数前项，即归一化因子的分母中的原因。正态分布也是师生一起为之深感苦闷的分数“曲线”。我们在第三章对正态分布函数还要详细讨论。目前，我们只介绍它的描述能力。为此目的只需指出一点就够：可以利

用现成的表（如化学橡胶公司编的“化学与物理手册”* 中列有此表），表中列出用标准单位 $t=(x-\bar{x})/\sigma$ 表示时的函数值：

$$f(t)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) \tag{26}$$ **

我们通常遇到的正态分布以累积形式表示，亦即表示成大于（尺寸超过）或小于（尺寸不够）某个 t_i 值的质点占的分数。因为正态曲线下的总面积为 1，故曲线一端之“尾部”在 t_i 至∞间的面积代表 t 值大于积分限 t_i 的质点占的分数：

$$f_{t>t_i}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{t_i}^{\infty}\exp\left(-\frac{t^2}{2}\right)dt \tag{27}$$

同理，小于 t_i 的质点之累积分数等于

$$f_{t<t_i}=1-\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{t_i}^{\infty}\exp\left(-\frac{t^2}{2}\right)dt \tag{28}$$

正态曲线在 $\bar{x}$（$t=0$）和一个 t_i 值（即只对其中一个尾部适用）间的面积也有现成的数据表（例如上述同一手册）。此面积是有名的误差函数，常用符号 $\mathrm{Erf}(t_i)$ 表示：

$$\mathrm{Erf}(t_i)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{0}^{t_i}\exp\left(-\frac{t^2}{2}\right)dt \tag{29}$$

用误差函数表示，式(27)变成

$$f_{t>t_i}=\frac{1}{2}\pm\mathrm{Erf}(t_i) \tag{30}$$

如果 t 是负值，此式右方应取加号；t 为正值，则取减号。如要确定 $t<t_i$ 的质点累积分数，则加减号刚好相反。从这些表可以看到，属于正态分布的样品中有15.87%的质点其 t 值大于 +1.0。这是相对于平均值的正偏差大于一个标准偏差单位时质点占的百

---

* Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Company。

** 原文此式有错，已订正——译者注。

分数。

设对一多分散体系进行实验研究，方法是按直径或分子量分成一组不同的级分，并测量出各级分的质点数。再进一步认为这些数据遵守正态分布函数。为严格检验此假设是否成立，应运用统计学中的 χ-平方试验。也可以在概率纸上将累积分布数据作图，对这项假设进行简易的图示检查，这是一项快速而初步的方法，以确定数据是否符合正态分布的要求。

概率纸是一种市售图纸，有一个坐标按普通算术单位分格，另一个坐标按累积概率单位分格。后一坐标分格的格距应使正态分布数据得到一直线图，这时把量值不够（或量值超过）的质点累积百分数画在概率坐标上，量值变量（直径、重量等）画在算术坐标上。图1.13示意表示将(a)正态分布数据重新画成(b)累积分布，以及(c)在概率纸上作图时的变换情况。概率纸上与 $y=50\%$ 对应的 x 值即为其平均值。当以尺寸或量值不够的质点占的百分数作图时，对应于 $y=15.87\%$ 的 x 值等于 $\bar{x}-\sigma$，而对应于 $y=84.13\%(100-15.87)$ 的 x 值是 $\bar{x}+\sigma$（以尺寸或量值超过的质点占的百分数作图时，加减号相反)。从这些数值可以确定 σ。因此，在概率纸上得到直线图指示符合正态分布，并且还可以对 $\bar{x}$ 与 σ 图解求值。

如同我们在第三章将看到的，大量完全不规则的因子引起的分布是正态分布。正态分布主要适用于凝聚、沉淀、聚合等过程属于完全无序时产生出的质点。

经过粉碎——对较大块体的机械细分作用——产生的分散体，若以变量的对数值而不是变量自身对概率作图，在概率纸上很可能得到一个直线图。以这种方式分格的图纸叫做对数-概率纸。对数标度意味着变量的数值范围要宽得多，并且从式(25)类推亦可写出一个不对称分布函数：

$$f(\ln x)=\frac{1}{\ln\sigma_g\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x_i-\ln\bar{x}_g}{\ln\sigma_g}\right)^2\right] \qquad (31)\ *$$

但是，此种类推亦产生出一项重要差别。这时，成正态分布的量是变量对数值而不是变量自身。这意味着从对数-概率图得到的平均值和标准偏差属于几何平均值而不是算术平均值。此即式(31)中下标 g 之意义所在。写出 $\ln x_i$ 这个量的数均表示式后，对此即一目了然：

$$\overline{\ln x}=\sum_i f_i \ln x_i=\sum_i \ln x_i^{f_i} \qquad (32)$$

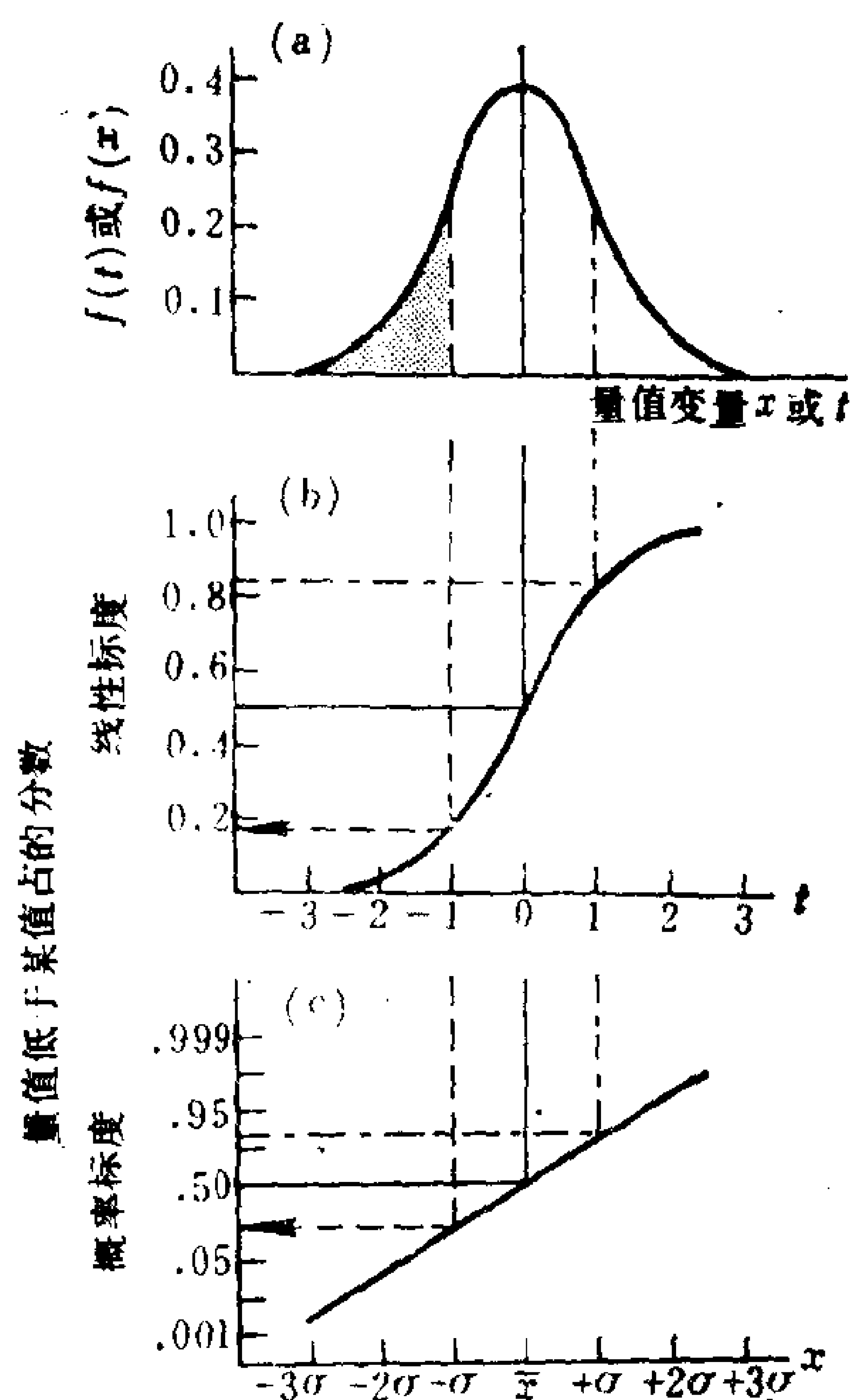


图1.13 正态或Gauss分布的三种表示方法

(a)频率函数；(b)累积函数；(c)在概率纸上作图使累积函数直线化。

* 原文此式有错，已订正——译者注。

对这个量取反对数，则所有各项之和变换成各项之积，用符号 $\prod_i$ 表示：

$$(\overline{\ln x})\text{之反对数} = \prod_i x_i^{f_i} = \bar{x}_g \qquad (33)$$

用这种方式平均，其结果是几何平均值 $\bar{x}_g$。当量值低于某值时之 y 为15.87%，与之对应的坐标等于 $\ln\bar{x}_g - \ln\sigma_g$。根据对数性质，它就是比值 $\bar{x}_g/\sigma_g$ 的对数，由此可求得 σ_g。我们不再进一步讨论这些几何平均值，但要指出一点：对于任何一个多分散体系，

$$\bar{x}_g < \bar{x}_n \qquad (34)$$

对一个假想的分布计算这两个平均值，很容易证实此项关系式是成立的。

习　题

1. 用气体吸附法测得宾夕法尼亚州匹兹堡地区空气中尘粒的比表面数据如下：

处理方法	$A_{sp}(m^2/g)$
200°C抽真空4小时	5.61
25°C抽真空8小时	2.81

　(a) 假定质点为大小均一的球，密度为2.2g/cm³。试计算质点半径。

　(b) 试解释脱气对质点大小的影响。

　(c) 用此法求得的半径属于何种平均值？

2. 氧化铝基体中的胶态钯对乙烯加氢为乙烷起催化作用。不同的催化剂制剂的有关数据如下：

Pd 粒直径(Å)	55	75	75	115	145
催化剂中Pd的含量(ppm)	170	250	200	250	250
每25mg 催化剂的转化率(%)	50	45	40.5	38.5	29

(a) 根据这些制剂中 Pd 的重量及面积，计算这些催化剂的活性。

(b) Pd 的催化作用属于体相现象还是表面现象？

3. 下表表示煤灰气胶中痕量金属的含量对质点大小的依赖关系：

直径范围 (μm)	每克灰中痕量元素含量 (μg) Pb	Tl	Sb	Cd	Se	As
30—40	300	5	9	<10	<15	160
5—10	820	20	25	<10	<50	800
1.1—2.1	1600	76	53	35	59	1700

试从下述几方面讨论表中这些结果对人体健康可能产生的影响：

(a) 这些痕量元素固有的毒性；

(b) 小质点可以进入肺，大质点滞留在鼻、咽喉等处；

(c) 肺泡对痕量元素的吸收效率比上呼吸道高7—10倍；

(d) 质点大小对痕量元素含量产生影响的可能机理。

4. 在照片1.9(b)上选择一观测区域，内含30个左右的质点。量出全体质点与相片底边平行的 Martin 直径（可复制相片，逐个查讫以避免遗漏或重复）。将测得数据分成级分，并计算平均值和标准偏差。重复上述内容，测量与相片侧边平行的 Martin 直径。从下述几方面讨论两次平均值的相符或者不一致：

(a)观测区域之选择引起的偏差；

(b)对取向所作规定的系统性影响；

(c)质点总数的影响。

5. 假设图1.4中的质点是沿赤道面躺着的扁椭球体而不是球体。将其当成球时，对其体积是估算过高还是估算偏低？根据其轴比值，试计算将其当成球时对质点质量低估或高估了多少倍？(对椭球体体积公式请查有关手册。)

6. 取 ZnO-TiO_2混合物50g 和250ml 水一起振盪之，然后静置沉降。经14天达到平衡之后，ZnO/TiO_2 重量比为1的沉降体积是重量比等于100者的1.65倍。质点的一些特性数据如下：

	直径(μm)	密度(g/ml)	在水中带的电荷号
ZnO	1.0	5.6	正电
TiO_2	2.2	4.2	负电

(a)假定质点为大小均一的球，试计算上述各重量比中 ZnO 与 TiO_2质点数之比。

(b)重量比为1与100相比，得到的沉降物体积更为庞大，试解释之。

7. 氢氧化铜在水中分散体的质点大小分布数据如下：

d_i(μm)	0.426	0.401	0.376	0.351	0.326	0.301	0.276	0.251	0.226	0.201
n_i	1	3	6	6	17	14	11	12	6	6

计算此分散体的$\overline{d_n}$, σ, $\overline{d_s}$和$\overline{d_v}$。

8. 用圆标线片测量砂粒和玻璃球的大小，测得小于规定尺寸的质点的重量百分数如下：

d(μm)	0.4	0.8	1.6	2.4	3.0	4.0	8.0	12.0
(a)砂	0.01	0.07	0.23	0.56	1.23	2.35	11.77	18.06
(b)玻璃	0.01	0.11	0.26	0.43	0.72	1.43	17.84	28.07

d(μm)	16.0	20.0	30.0	40.0	60.0	75.0	90.0	120.0
(a)砂	24.62	32.11	52.33	64.14	83.60	—	98.17	100.0
(b)玻璃	36.89	47.68	59.47	61.78	91.49	100.0		

将这些结果用概率坐标和对数-概率坐标作图，并利用其中图形最佳者求出适合于这些样品的平均值和标准偏差。

9. 对纽约一公路隧道中收集到的气胶测量了质点大小分布，得

到以下结果：

质点<d_i的质量累积%	30	40	50	60	70	80
d_i（周末）	0.5	1.0	2.5	5.0	—	—
d_i（工作日）	—	—	0.07	0.2	0.9	4.0

将这些结果用对数-概率坐标作图，幷计算每种分布的平均值和标准偏差。问得到的这些量属于何种"平均"值？就分布的最大值位置和宽度比较周末和工作日的质点大小分布。周末结果来自汽车尾气，而工作日结果认为是被隧道外面的气胶"稀释"所致。

10. 用干涉显微镜法测定某样品中公牛精子头的质量，幷得到下述结果：

n_i	4	2	27	37	32	26	20	8	3	3	1
$w_i \times 10^{12}$(g)	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

计算这些质点的数均重量和重均重量。

说明

1. 本书中许多习题的数据取自原始文献的图。因此，题中列出的数值不一定反映原来实验的精确度。同样，对图的读数值是近似值，故列出的有效数位数可能有出入。
2. 本章各题中的数据引自以下文献：

题1：M.Corn, T.L.Montgomery, and R.J.Reitz, *Science* 159:1350(1967).

题2：J.Turkevich and G.Kim, *Science* 169:873(1970).

题3：D.F.S.Natusch, J.R.Wallace, and C.A.Evans, Jr., *Science* 183:202 (1974).

题6：L.H.Princen and M.J.DeVena, *J.Am.Oil Chem.Soc.*39:269(1962).

题7：P.McFadyen and E.Matijevic, *J.Colloid Interface Sci.*44:97(1973).

题8：G.L.Fairs, *Chem, Ind.*62:374(1943).

题9：R.E.Lee, Jr., *Science* 178:567(1972).

题10：G.F.Bahr and E.Zeitler, *J.Cell Biol.*21:175(1964).

参 考 文 献

[1] R.D.Cadle, *Particle Size*, Reinhold, New York, 1965.

[2] G.Herdan, *Small Particle Statistics* (2nd ed.), Academic Press, New York, 1960.

[3] B.Jirgensons and M.E. Straumanis, *Colloid Chemistry*, Macmillan, New York, 1962.

[4] H.R.Kruyt(ed.), *Colloid Science*, Vols.1 and 2, Elsevier, Amsterdam, 1949, 1952.

[5] A.I.Medalia, in *Surface and Colloid Science*, Vol.4(E.Matijevic, ed), Wiley, New York, 1971.

[6] K.J.Mysels, *Introduction to Colloid Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1959.

[7] H.F.Schaeffer, *Microscopy for Chemists*, Dover, New York, 1953.

[8] D.J.Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London, 1966.

第二章 稀分散体的粘度

§2.1 引　言

液体的流动方式是其最显著的性质之一。平常，我们用各种名词和技术用语来形容这一性质：例如我们说奶油的“稠度”、油的“重度”、油漆的“流平性”等。理科学生或许知道，这些名词都是从不同的方面形容叫做“液体粘度”的那个性质。但是，更换一个技术名词并沒能使这个有点难以捉摸的性质变得容易理解。

当然，我们的主要兴趣是考察分散质点的存在对体系粘度的影响。但在此之前，我们必须清楚地了解较简单的纯液体情形里粘度的意义。要做到这一点就要涉及流体力学，这是大多数学化学的学生很少接触的一个领域，有很多复杂的数学，而这正是我们想尽量避免的。不过，完全躲开数学是办不到的。我们将讨论运动方程与连续方程，它们在流体力学中的地位类似于Schrödinger方程在量子力学中的地位。也就是说，运动方程包含着对流体流动的所有问题的答案，只不过由于数学上的困难，我们很少能够解出它。

在建立了这一背景之后，我们将着手考虑分散体系的流动性质，以Einstein 推导出的一个方程，即联系球形质点群的粘度与质点浓度的Einstein 公式作为我们的出发点。最后，再讨论不符合Einstein 推导中之假设的某些体系的行为。

§2.2 流体流动的数学：概论

假如我们想象某液体平滑地流过一静止的平面壁，且平行于壁面运动。由于液体的粘性，其速度将随离壁面之距离而变化。我们用速度梯度 dv/dx 定量地描述这一变化，v 是液体的速度，x 为离壁距离。为方便起见，我们把液体想象为一组与壁面平行的液层，每一层都作匀速运动，其速度部分地取决于各层到壁面的距离。记住这个简单的图象，我们可以写出以下两个式子，其中每一个都可看作是液体粘度的定义：

作用在单位面积流动液层上的

$$\text{力} = \eta\frac{dv}{dx} \tag{1}$$

和

单位体积流动液体中能量的

$$\text{消耗速率} = \eta\left(\frac{dv}{dx}\right)^2 \tag{2}$$

关于式(1)和(2)，本章后面还要详细讨论，包括对它们适用范围的说明。目前，这两个公式引入了关于粘度的以下概念：

1. 可以从力，也可以从能的角度讨论流动现象。
2. 粘度是式(1)与(2)中的一个比例因子，因此在任何速梯下，液体越粘则流动液体中的力与能量消耗速率也越大。
3. 液体中若存在胶体大小的质点，由于它对流动型式的影响，使粘度增加。图2.1显示两种容易想见的效应。图2.1(a)是纯液体在壁附近的速度剖面，各层之间速度的变化用不同长度的箭头表示。图2.1(b)画的是一个不转动的质点。它与几个流动液层相交。因为该质点不转动(假设如此)，它必然使

液体的速度减慢以使质点对面两侧处的液层具有相同的速度，并且和质点的速度一样。这样就降低了总的速度梯度。因为假设图2.1(a)与(b)里施加的力相同，故速梯的降低必为粘度之增加所抵消。或者，我们从另一个角度考虑：一个质点因其处在速梯中而发生转动，如图2.1(c)的情形。这时，一些本来维持液体流动的能量被消耗在使质点转动上面。这两种情形下，质点的存在都使流体的粘度增加。

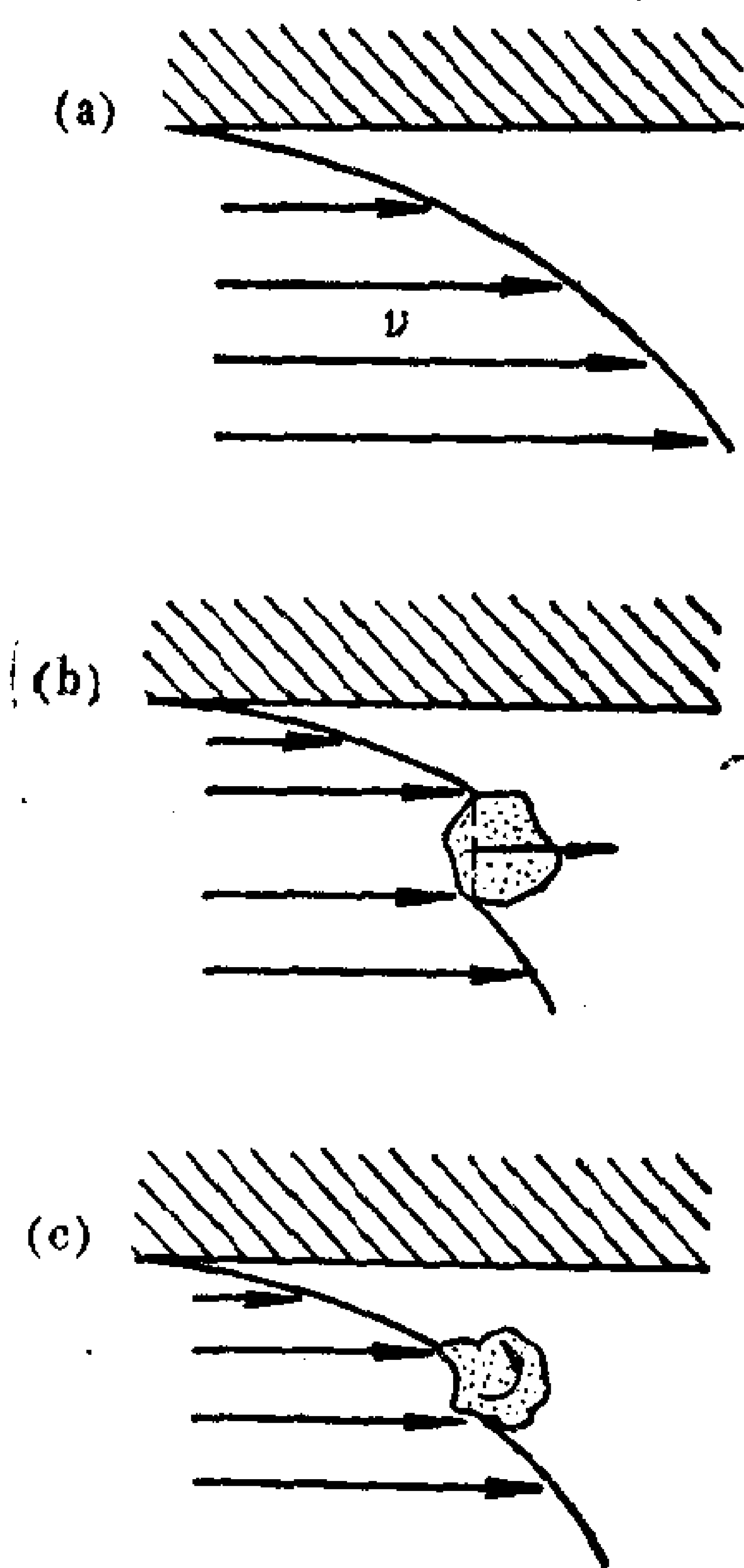


图2.1　流动型式示意图
(a)静止壁面附近的纯液体；
(b)含有不转动质点的分散体；
(c)含有转动质点的分散体。

4. 可以预料，质点的浓度越大，因分散质点引起的粘度增加也越大。我们可以试用浓度 c 的幂级数来表示这一依赖关系：

$$\eta = A + Bc + Cc^2 + \cdots \qquad (3)$$

式中的 A，B，C，… 是待定常数。显然，当分散体的浓度为零时，其粘度必为连续相的粘度。因此，$A=\eta_0$，即介质的粘度。再有，有理由预料常数 B，C，… 应与分散单元的大小、形状、取向等有关。

以上四点对本章主题作了定性的说明。我们对这些问题的探讨是从一般原则出发，但推导时并不试图力求概括所有情形，而

是假定了某些条件以简化数学，同时也描述了大量有实际意义的体系。更全面的探讨是流变学，即研究物质流动与变形的科学的内容。以下是在我们的大部分讨论中所用的一些特定限制：

1. 样品中各处的流体密度和粘度是均匀的，其中也意味着各处的温度相同。
2. 流体的流速很低，沒有湍流。这种状态称为层流。
3. 虽然在不同的位置上速度可以相差很大，但样品中任一位置上的速度与时间无关。此即定常状态条件。
4. 对于同一体系，常假定粘性力远大于惯性力，以致后者与前者相比常被忽略，这称为Stokes 近似。
5. 当涉及分散体系时，我们通常假设胶体单元彼此间沒有相互作用，这意味着我们得到的关系式只能用于低浓度的实际体系。
6. 目前，我们假设分散单元的尺寸和形状不受流动影响，这就明确排除了在流动的分散体中由于速梯而形成絮块或拆散絮块的可能性。实际上，很多重要的胶体现象对速梯敏感，我们将在第十章联系絮凝作用对其中一些现象进行讨论。

上述假设 5 和 6 是牛顿流动的特点。非牛顿流动一般意味着流动状态造成相互作用或结构有某些变化。

这些假设和（或）近似在本章到处引用，并影响到那里的推导。把其中最重要的几点收集在一起看来是値得的，因为本章的大部分结果都受到它们的限制。

以上述概念为基础，我们可以提出以下问题作为流变学的中心问题：在流动着的流体里，各个位置上在不同时刻的速度和压强各是多大？正如在下面几节中将会看到的，对这一问题的分析得出了一组微分方程——连续方程和运动方程，方程的解提供了我们所要的说明。包括这些方程在内，所有微分方程的解都取决于问题的边界条件。也就是说，压强 p 和速度 v 的通解中必须包含有在体系的表面坐标处及实验开始与结束时的合适値。

我们要考虑的微分方程是相当复杂的，大部分将留给专家处理，但是了解其中一些基本的边界条件很重要。因此，让我们来考虑在一假想体系的边界上关于 p 与 v 的若干一般要点。

压强是单位面积上的力，作用方向总是垂直于表面。若流体是静止的，则在液体里任何指定位置的所有方向上的压强均相等，不过此压强值随样品中的位置而异。若液体顶面上的压强为 p_0，则在表面下面距离 h 处的压强等于

$$p = p_0 + \rho g h \qquad (4)$$

ρ 是液体密度，g 是重力加速度。

紧挨静止固体的那部分液体的速度为零。如果固体以速度 v 运动，则紧贴固体的液体也将具有速度 v。这种说法并不是自然成立的，但却是实验事实。使得我们这样想的一个常见的证据是风扇叶片上会累积一薄层灰尘。不管叶片前方一定距离处的风多强，叶片表面上的空气是静止的并随叶片一起运动。在第七和第八章讨论吸附和在第十章讨论范德华力时我们将看到，造成这种现象的基本原因是固液之间有一定的物理相互作用。在本章中，我们把固体与流体之间没有滑动当作是个实验事实。

现在我们来描述定常流动状态。当流体受到作用开始流动时，在一段时间里速度随时间和位置迅速变化。对抗流动是粘性的本性，因此对抗的粘性力很快就平衡了起初的加速力。一旦达到这个状态，速度将继续随位置而变，但不再与时间有关，这叫作定常态速度，代表了在 $t = \infty$ 时的一个边界条件。因为实际上很快就达到定常态速度，故通常假定在整个实验中始终保持这一速度。

我们在前面几段已列举了一些在求解流体力学微分方程时用得着的边界条件，这似乎早了些，因为我们至今还没有微分方程。先考虑边界条件的好处是我们总是要确定我们体系的边界条件以便应用。具有简单的、对称边界的问题总是较易求解，故 Einstein 理论预言的是球分散体的粘度决非出于偶然。同样，我

们将看到用于测量粘度的装置大都设计成高度对称的几何形状。

§2.3 连续方程

在流动液体里考虑一个小的矩形体积元，如图 2.2 所示。引入坐标系，使其轴与体积元的各边平行。按照这些坐标，体积元的体积为 $\Delta x\Delta y\Delta z$。

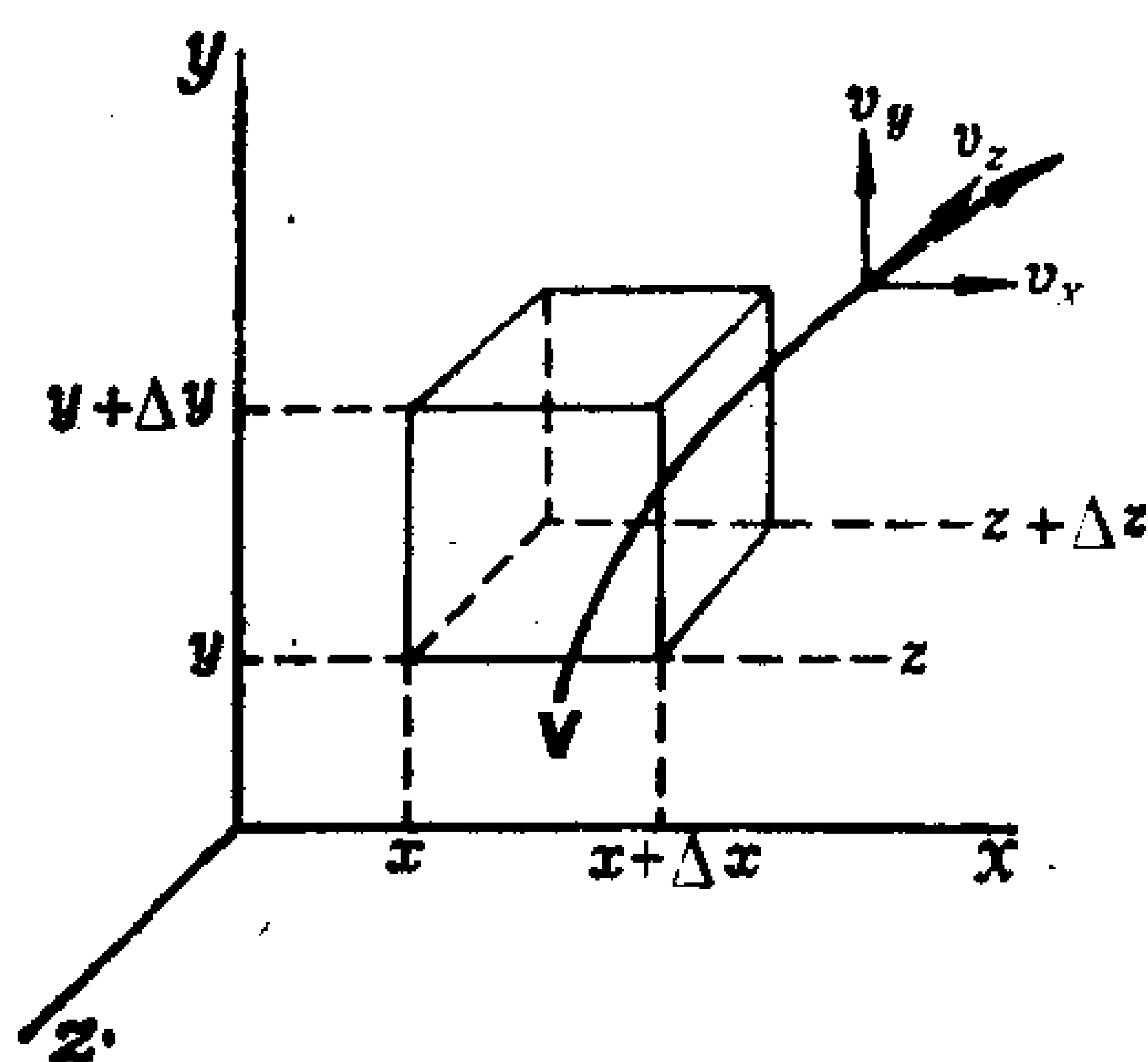


图2.2 以速度 v 流动的液体中的某体积元

现在考虑物质进入此体积元的净流速。质量累积速度等于质量进入与离开体积元的速度之差。沿 x 方向物质进入体积元的速度为 $\rho v_x\Delta y\Delta z$，在 x 处的值则是 $\rho(v_x)_x\Delta y\Delta z$。$v_x$ 是在所讨论的位置处速度的 x 分量，$\Delta y\Delta z$ 是与 x 相垂直的表面面积。同样，在$x+\Delta x$处质量的离开速度是 $\rho(v_x)_{x+\Delta x}\Delta y\Delta z$。这两个量之差即是由流动的 x 分量造成的物质在体积元内的净累积速度：

$$[\rho(v_x)_{x+\Delta x}-\rho(v_x)_x]\Delta y\Delta z \qquad (5)$$

由速度的 y 分量和 z 分量可得出类似的式子。因此，物质在体积元内的净累积速度$(\partial\rho/\partial t)\Delta x\Delta y\Delta z$为

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}\right)\Delta x\Delta y\Delta z=[\rho(v_x)_{x+\Delta x}-\rho(v_x)_x]\Delta y\Delta z+[\rho(v_y)_{y+\Delta y}-\rho(v_y)_y]\Delta x\Delta z+[\rho(v_z)_{z+\Delta z}-\rho(v_z)_z]\Delta x\Delta y \qquad (6)$$

若流体是不可压缩的，则 $\rho=$常数，$\partial\rho/\partial t=0$。于是，

$$[(v_x)_{x+\Delta x}-(v_x)_x]\Delta y\Delta z+[(v_y)_{y+\Delta y}-(v_y)_y]\Delta x\Delta z+[(v_z)_{z+\Delta z}-(v_z)_z]\Delta x\Delta y=0 \qquad (7)$$

如果用$\Delta x\Delta y\Delta z$除上式并考虑Δx、Δy和Δz趋于零的极限情形，则得

$$\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}=0 \tag{8}$$

此结果常用矢量符号表示成

$$\nabla \cdot \mathbf{V}=0 \tag{9}$$

式中 $\nabla=\partial/\partial x+\partial/\partial y+\partial/\partial z$，并取点乘积。式（8）叫作不可压缩流体的连续方程，因为在推导时明确假定了 ρ 是常数。

§2.4 运动方程

现在我们考察在同一体积元里动量的累积速度。首先，我们知道动量的变化率等于力 $\mathbf{F}$：

$$\frac{\partial(m\mathbf{v})}{\partial t}=m\left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}\right)=m\mathbf{a}=\mathbf{F} \tag{10}$$

另外，**单位体积**里的动量净变化率为$\rho\partial\mathbf{v}/\partial t$，它等于作用在单位体积上的诸力之和。此力由三个贡献项构成：外力、压力和粘性力。我们依次考虑每种贡献。因为动量和力均为矢量，把它们分解成 x、y 和 z 分量更方便些。

就我们而言，仅有的外力是重力。因为我们的坐标系是平行于体积元之壁建立的，所以必须承认重力不一定刚好由一种分量构成，而同样可以有 x、y、z 三个分量。对于单位体积重力的 x 分量，我们写成

$$\frac{(F_x)_{外}}{\Delta x\Delta y\Delta z}=\frac{mg_x}{\Delta x\Delta y\Delta z}=\rho g_x \tag{11}$$

对$(F_y)_{外}$和$(F_z)_{外}$，也有类似的关系。

下面考虑压强造成的单位体积的力。在 x 方向上的净力等于

$$(F_x)_{压}=(p_{x+\Delta x}-p_x)\Delta y\Delta z \tag{12}$$

在 y 和 z 方向上情形类似。如果我们用体积元的体积去除式(12)并取极限，则得到每单位体积的压力的 x 分量：

$$\frac{(F_x)_{压}}{\Delta x \Delta y \Delta z}=\frac{\partial p}{\partial x} \tag{13}$$

对于$(F_y)_{压}$与$(F_z)_{压}$，也有类似的表示式。

最后，我们将注意力转向体系里单位体积粘性力的贡献。想象有两块互相平行的面积为A的平板，中间夹着粘度为η的液体。若对其中一板施加一个与x方向平行的力F_x，板将朝x方向运动，如图2.3所示。我们关心的是描述处在两板之间流体的速度。为此，将流体想象成一组与边界板平行的堆积液层较为方便。在边界上，假定与平板接触的液层与板本身的速度相同，亦即对于下板$v_x=0$，对于上板则等于v_x。中间各层的速度居中。这种状态称为层流，只限于低速。

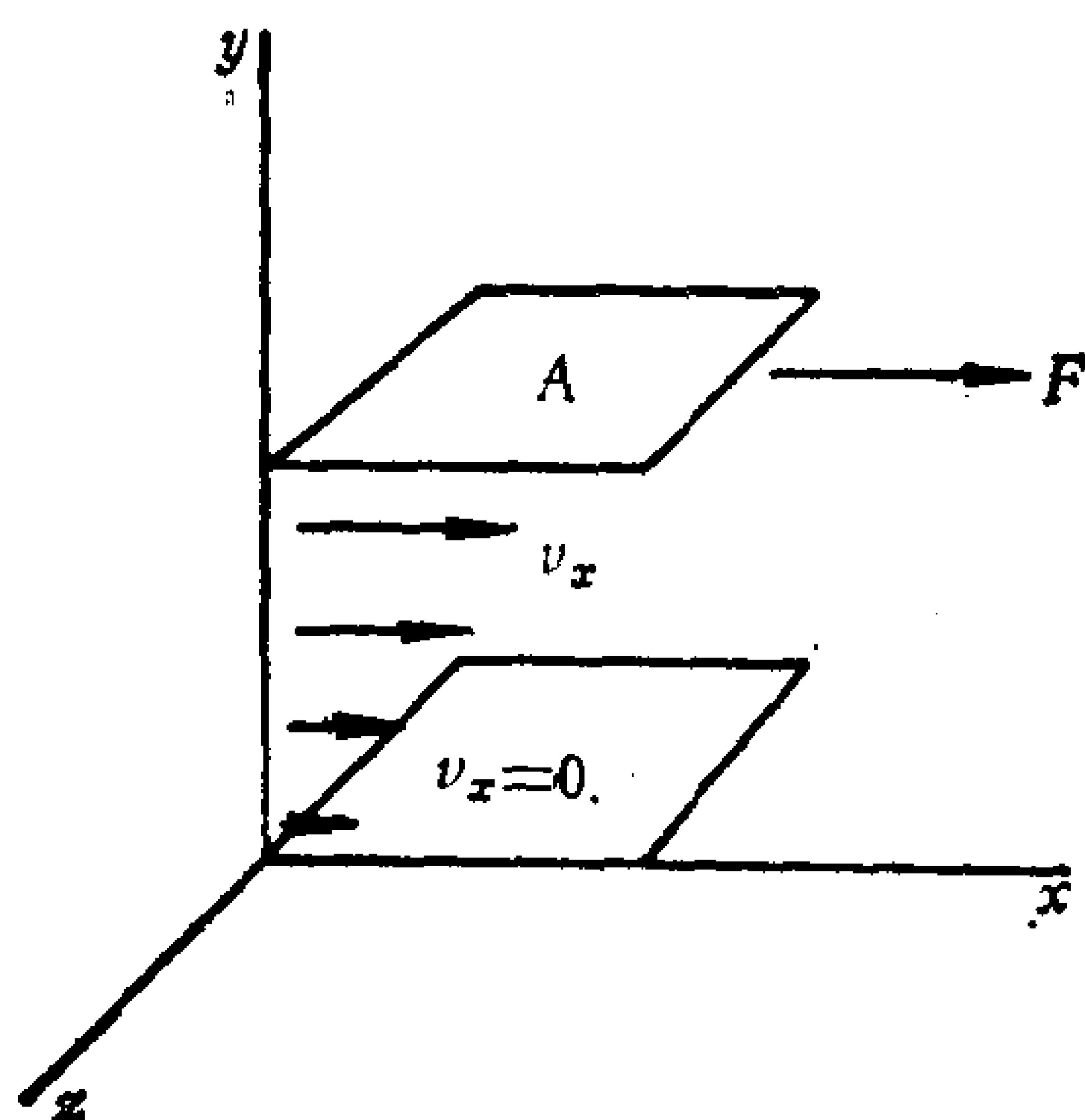


图2.3 施加于单位面积上的力与流体速度间关系的示意图

Newton粘性定律[式(1)]描述许多流体（包括稀胶体体系在内）在定常态条件下的行为。将式（1）用图2.3中的符号表示，则

$$\frac{F}{A}=\eta\frac{dv_x}{dy} \tag{14}$$

服从式（14）的流体叫作牛顿体。图2.4是几种不同流型的F/A对速度梯度（也叫切变速度，因为dv/dy的单位是1/秒）的示意简图。对于牛顿流体，此种作图得出截距为零、斜率为η的一根直线。非牛顿流体一般不是直线图形，它们的“粘度”即曲线上各点的斜率，是切变速度的函数。前已提及，本章将集中讨论牛

顿体，到第十章再回到非牛顿胶体。顺便指出，实际表示实验结果时，大多数是把图 2.4 的坐标轴倒换过来表示数据，这时曲线上任一点的切线的余切决定了体系的真正粘度（若是牛顿体）或表现粘度(若为非牛顿体)。图 10.15 是后一种表示方法的一例。

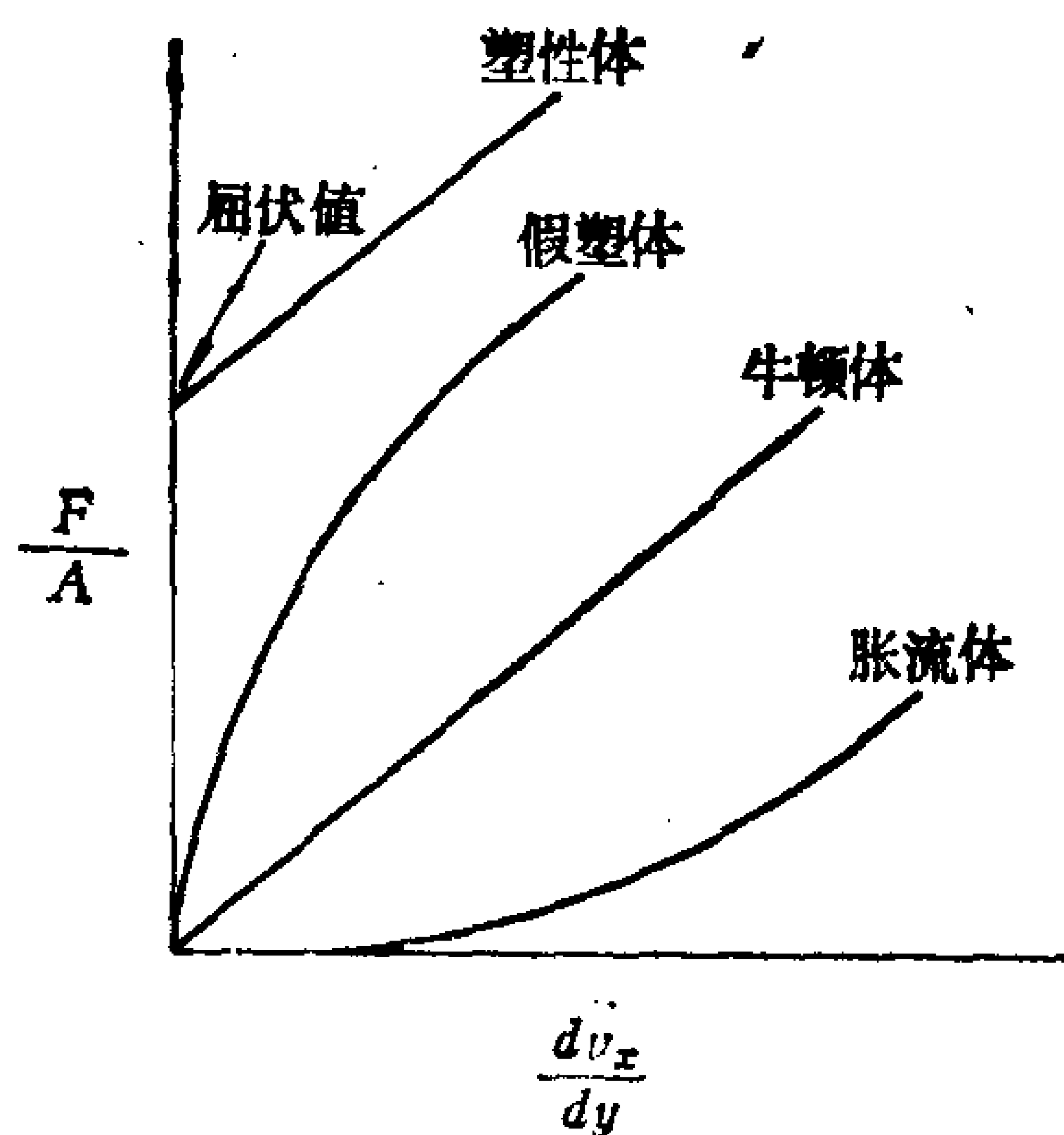


图2.4 牛顿液体与几种非牛顿体的比较*

自式(14)可知，η 的单位是质量•时间$^{-1}$•长度$^{-1}$。在 CGS制单位里，1 克 · 秒$^{-1}$ · 厘米$^{-1}$ 定义为 1 泊 (P)。室温下纯水的粘度约为 0.01泊(P)。粘性力是平行于固定表面起作用，而不象压力那样与表面相垂直，了解这一点很重要。正因如此，称它为切应力。切应力的定义是F/A，用符号 τ 表示之。

记住了这些定义，让我们再回到流动液体里某一体积元上的力密度问题。例如，若把式（14）用于速度的 x 分量，并考虑到平行的对向面上的切变之差，我们得出

$$(F_x)_{粘} = (\tau_{x+\Delta x} - \tau_x)\Delta y\Delta z + (\tau_{y+\Delta y} - \tau_y)\Delta x\Delta z + (\tau_{z+\Delta z} - \tau_z)\Delta x\Delta y \tag{15}$$

在此式中，对粘性力的 x 分量而言：τ的各项表示式里只涉及v_x，并且 τ 的下标指明速梯的方向。如果我们用体积元的体积除式（15）并考虑极限情形，则在 η 为常数时得到

$$\frac{(F_x)_{粘}}{\Delta x\Delta y\Delta z} = \eta\left[\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}\right] \qquad (16)^{**}$$

令 η 为常数，将式（14）微分并代入式（15），则可看出上式似

* 原图中有些说明不够明确，现已补正——译者注。

** 原文此式有错，已订正——译者注。

属合理。但这些量皆为矢量，因而计算相当复杂，式（16）的严格证明已超出本书的范围。用矢量符号表示，式（16）变成

$$\frac{(F_x)_{粘}}{\Delta x\Delta y\Delta z}=\eta\nabla^2 v_x \tag{17}$$

其中$\nabla^2=\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2$。对$F_y$与$F_z$可写出类似的式子。式(11)，(13)和(17)是作用在流动液体中某一体积元上三种力的 x 分量的表达式。对每种力的 y 和 z 分量，也有类似的表达式。所有这些贡献的总和等于体积元里动量的累积速度 $d(\rho\mathbf{v})/dt$：

$$\frac{d(\rho\mathbf{v})}{dt}=\mathbf{F}_{外}+\mathbf{F}_{压}+\mathbf{F}_{粘} \tag{18}$$

下面我们来考虑式（18）等号左方的进一步展开。

在最一般的情形下，ρ 与 $\mathbf{V}$ 都可以认为是 x，y，z 和 t 的函数。虽然在下面几段里将对这一普遍原则强加某些限制，但我们仍从讨论一般情形着手以求出$d(\rho\mathbf{v})/dt$。利用链锁微分法，我们写成

$$\frac{d(\rho\mathbf{v})}{dt}=\rho\left(\frac{d\mathbf{v}}{dx}\frac{dx}{dt}+\frac{d\mathbf{v}}{dy}\frac{dy}{dt}+\frac{d\mathbf{v}}{dz}\frac{dz}{dt}+\frac{d\mathbf{v}}{dt}\right)$$

$$+\mathbf{v}\left(\frac{d\rho}{dx}\frac{dx}{dt}+\frac{d\rho}{dy}\frac{dy}{dt}+\frac{d\rho}{dz}\frac{dz}{dt}+\frac{d\rho}{dt}\right) \tag{19}$$

现在可以写出这一关系式的几种特殊情形。如果 ρ 与时间有关，但不随位置而变，由于 $dx/dt=v_x$ 并依此类推，则式（19）变成

$$\frac{d(\rho\mathbf{v})}{dt}=\rho\left(\frac{d\mathbf{v}}{dx}v_x+\frac{d\mathbf{v}}{dy}v_y+\frac{d\mathbf{v}}{dz}v_z+\frac{d\mathbf{v}}{dt}\right)+\mathbf{v}\frac{d\rho}{dt} \tag{20}$$

式（20）用矢量符号表示，更为简洁：

$$\frac{d(\rho\mathbf{v})}{dt}=\rho(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}+\mathbf{v}\frac{d\rho}{dt}+\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt} \tag{21}$$ *

---

* 原文漏掉 $\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ 项——译者注。

如果 ρ 与时间及位置皆无关，则式（19）简化成

$$\frac{d(\rho \mathbf{v})}{dt}=\rho\left(v_x\frac{d\mathbf{v}}{dx}+v_y\frac{d\mathbf{v}}{dy}+v_z\frac{d\mathbf{v}}{dz}+\frac{d\mathbf{v}}{dt}\right) \tag{22}$$

将式(22)及(11)，(13)，(17)都代入式(18)，则得

$$\rho\left(v_x\frac{d\mathbf{v}}{dx}+v_y\frac{d\mathbf{v}}{dy}+v_z\frac{d\mathbf{v}}{dz}+\frac{d\mathbf{v}}{dt}\right)$$

$$=\rho\mathbf{g}+\frac{\partial p}{\partial x}+\frac{\partial p}{\partial y}+\frac{\partial p}{\partial z}+\eta\left(\frac{\partial^2\mathbf{v}}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\mathbf{v}}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\mathbf{v}}{\partial z^2}\right) \tag{23}$$

或用矢量表示：

$$\rho(\mathbf{v}\cdot\nabla)\mathbf{v}+\rho\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t}=\rho\mathbf{g}+\nabla p+\eta\nabla^2\mathbf{v} \tag{24}$$

这个结果称为不可压缩流体的运动方程。

式(24)左边等一项称为惯性项，等二项为粘性项。在低流速下，粘性项比惯性项重要得多。在惯性项可以完全忽略，即所谓的 Stokes 近似的条件下，式(24)简化为

$$\rho\frac{\partial\mathbf{v}}{\partial t}=\rho\mathbf{g}+\nabla p+\eta\nabla^2\mathbf{v} \tag{25}$$

在定常状态下速度与时间无关，式(25)变成

$$\rho\mathbf{g}+\nabla p+\eta\nabla^2\mathbf{v}=0 \tag{26}$$

这种形式的运动方程称为 Stokes-Navier 方程。

从式(19)到式(26)之间引入的一连串假设显然有双重作用：最终的方程变得较易求解，但其适用性更有限了。不过这种折衷对我们是合适的，因为 Stokes-Navier 方程可以相当准确地用于很多胶体现象。大家可以回想，Stokes-Navier 的结果是一个微分方程，它的解是将 p 和 $\mathbf{v}$ 表示成 x、y 和 z 的函数，并满足问题的边界条件。

我们定义一个叫作全导数的量来结束本节，此导数用 D/Dt 表示。通常对用以描述流动问题的坐标系作出规定：坐标轴相对

于流动是固定不动的。但当谈到分散体时，采用另一种参考坐标更为有利。这时，使坐标系与质点一起沿流线运动很有好处。若规定坐标系与体积元一起沿流线运动，式(20)的右边各项可以用一个全导数代替：

$$\frac{D(\rho \mathbf{v})}{Dt}=\rho\left(v_x\frac{d\mathbf{v}}{dx}+v_y\frac{d\mathbf{v}}{dy}+v_z\frac{d\mathbf{v}}{dz}+\frac{d\mathbf{v}}{dt}\right)+\mathbf{v}\frac{\partial\rho}{\partial t} \qquad (27)^*$$

微分符号 D/Dt 提醒我们：我们是和质点**一起运动**。在其他方面，对全导数的处理与其他导数相象。

我们在这一节里所写出的方程中有很多是相当复杂的。尽管如此，重要的是要注意到它们只是用式子表示复杂现象的一些很基本的物理内容。连续方程[式(8)]是物质守恒原理的一种抽象说法。运动方程[式(23)及其特殊情形式(26)]指出体积元的加速度与作用于其上的力之总和成正比，即牛顿第二定律。运动方程和连续方程是流体力学的基本关系式，我们讨论它们的主要理由是在叙述胶体体系流动性质的文献中常常遇到这两个方程。但是应该记住：这些方程常常写成看起来很不一样的形式，但表达的仍是式(8)与式(23)所描述的那些基本事实。我们已写出了其中每个方程的相应的矢量形式：式(9)和(24)。由此出发，常常根据矢量场理论经过多次变换而完全改变了方程的外形。另外，在预先知道边界确定的几何特征时，常把连续方程和运动方程转换成柱面坐标或球面坐标。因此，重要的是要记住这两个关系式基本的朴素物理意义，而不要过分注意它们可能写成的各种形式。

§2.5 Poiseuille 公式与毛细管粘度计

作为上述原理对实际问题的应用，我们考虑液体经过一根长的圆管的定常态流动。管的半径为R，长度为l，如图2.5所示。

---

* 原文此式漏掉 $\rho\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ 项——译者注。

显然这是柱形对称的问题，按照v_r、v_θ和v_z来分析要比用v_x、v_y和v_z容易些。但将连续方程(8)与运动方程(23)分别变换成柱面坐标在数学上相当麻烦，这对我们是弊多利少。对于这一流动问题，用下面的简化分析可得到与解运动方程同样的结果。

若管子长得足以忽略末端效应并使定常态成立，则流动完全是沿z方向，流动的径向分量和角度分量为零。因此，流线是由一札走向平行于z轴的直线构成。因为是柱形对称排布，故$\mathbf{v}$值

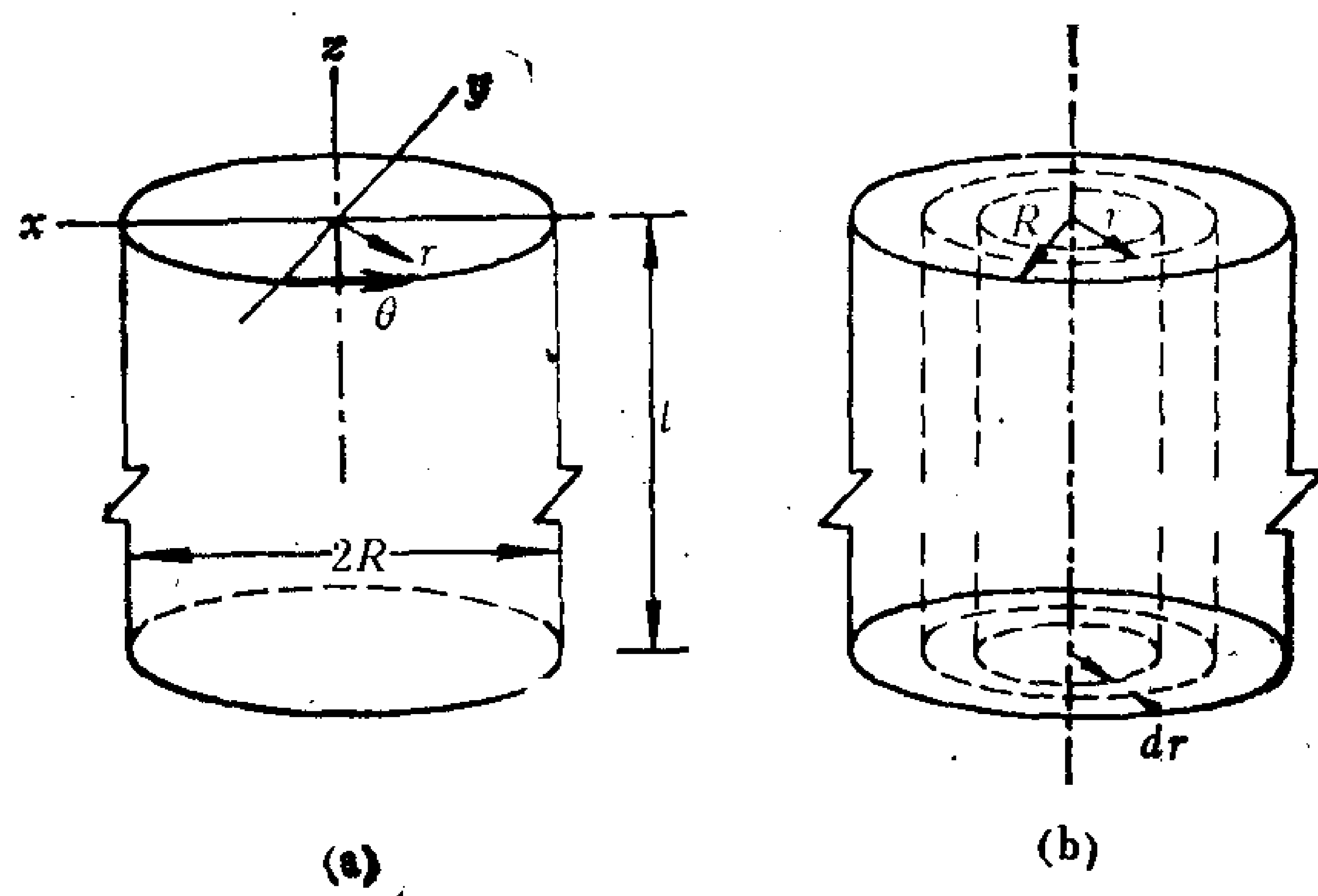


图2.5 （a）圆柱形毛细管的坐标和（b）流动液体里圆柱壳坐标的确定。

与θ无关，但随离管心的距离r而变。于是在一个圆柱壳形的体积元里，所有流线的v_z值相同，如图2.5(b)所示。我们试将v_z表示成圆柱壳的半径r的函数。因为体积元处于定常状态，按式(26)，外力与压力必定正好与粘性力平衡。

作用在此体积元上的粘性力增量是其外表面与内表面上粘性力之差。由式(14)可得：

$$\Delta F_{粘}=(F_{粘})_{外}-(F_{粘})_{内}=2\pi(r+dr)\eta l\left(\frac{dv_z}{dr}\right)_{r+dr}-2\pi r\eta l\left(\frac{dv_z}{dr}\right)_r \tag{28}$$

下一步，我们必须找出$(dv_z/dr)_{r+dr}$与$(dv_z/dr)_r$间的关系。倘若dr很小，下式即可达此目的：

$$\left(\frac{dv_z}{dr}\right)_{r+dr}=\left(\frac{dv_z}{dr}\right)_r+\left(\frac{d^2v_z}{dr^2}\right)dr \tag{29}$$

若将此结果代入式(28)，展开，并只保留dr的一次方项，则上式变成

$$\Delta F_{粘}=2\pi\eta l\left(r\frac{d^2v_z}{dr^2}dr+\frac{dv_z}{dr}dr\right)$$

$$=2\pi\eta l\frac{d}{dr}\left(r\frac{dv_z}{dr}\right) \tag{30}$$

下述外力和压力增量与此力相平衡：

$$\Delta(F_{外}+F_{压})=2\pi l\rho grdr+2\pi\Delta prdr \tag{31}$$

式中头一项等于圆柱壳的重量；如果管两端有压强差Δp，则第二项是作用在圆柱壳上的力。令式(30)与式(31)相等，则

$$\eta\frac{d}{dr}\left(r\frac{dv_z}{dr}\right)=\left(\rho g+\frac{\Delta p}{l}\right)rdr \tag{32}$$

将式(32)积分，用$r=0$处的$r\frac{dv_z}{dr}=0$这一条件求出积分常数，

则得到

$$\eta r\frac{dv_z}{dr}=\frac{1}{2}\left(\rho g+\frac{\Delta p}{l}\right)r^2 \tag{33}$$

将式(33)再积分，得

$$\eta\int dv_z = \frac{1}{2}\left(\rho g + \frac{\Delta p}{l}\right)\int r dr \tag{34}$$

利用 $r = R$ 时 $v_z = 0$ 这个边界条件解出积分常数，得

$$v_z = \frac{(\rho g + \Delta p/l)(r^2 - R^2)}{4\eta} \tag{35}$$

此式说明，流体元的速度是它离管心的径向距离的抛物线函数，如图2.6所示。若将式(23)写成柱面坐标的形式，其解也是式(35)。

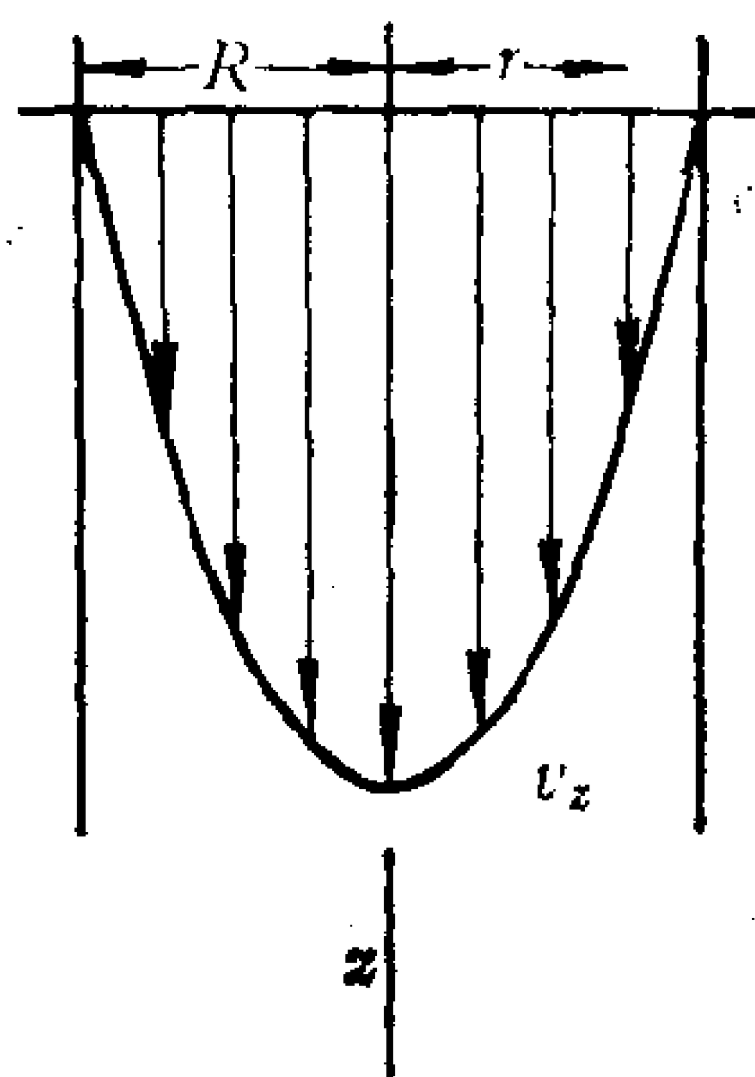


图2.6 圆管里速度的抛物线分布图

流过管子的容速 V/t 等于各圆柱壳的横截面积与其速度之积的加和，而圆柱壳的速度已由式(35)给出，则

$$\frac{V}{t} = \int_0^R \frac{(\rho g l + \Delta p)}{4\eta l}(r^2 - R^2)2\pi r dr \tag{36}$$

或

$$\frac{V}{t} = \frac{(\rho g l + \Delta p)\pi R^4}{8\eta l} \tag{37}$$

式(37)称为 Poiseuille 定律，它为测定液体与稀胶体体系粘度的最常用的方法(即毛细管粘度计法)提供了基础。

大多数毛细管粘度计都设计成在毛细管两端有两个较大的球，如图2.7所示。在上球的两端刻有两道线使其体积一定。使用粘度计时，测量液体流过毛细管时液面从一道线降至另一道线所需之时间。在这种仪器中两边液柱之高度差在流动所需的时间里保持相对恒定。一般说来，液体两端的压力差只是由液体重力造成的，此种情形下式(37)可写成

$$t = 常数 \times \frac{\eta}{\rho} \tag{38}$$

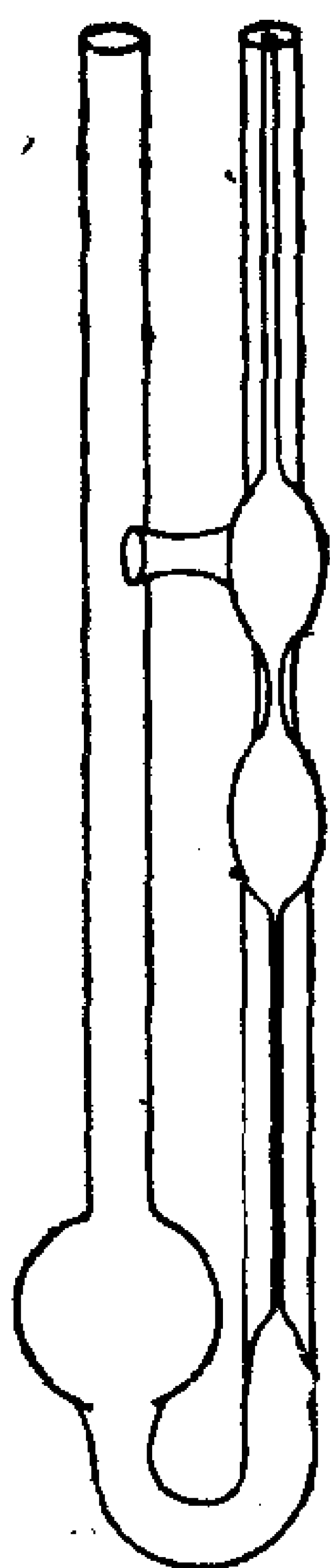


图 2.7
毛细管粘度计示意图

式(38)中的常数合并了描述仪器特征的所有参数。比较已知与未知的两种物质流过同一仪器的流动时间，就可以简便地求出未知样品的η值。为了提高准确度，这种计算中可以加进考虑末端效应的校正因子*。

最后，我们来考察毛细管内不同位置处的速度梯度或切变速度。式(35)表明，dv_z/dr与r成正比，因此在指定的粘度测量中，速梯的大小在零与管壁处的最大值之间变化。利用半径不同的毛细管，我们能够研究图2.4所示的那类效应。但是，这不是进行这类研究的最好方法，因为随着离管心之距离不同，速梯变化非常之大。当希望切变速度可变时，下节介绍的同心圆筒粘度计与锥板粘度计更为可取。

§2.6 同心圆筒式与锥板式粘度计

图2.8画出了另外两类粘度计的示意图：(a)同心圆筒式与(b)锥板式粘度计。在这两类粘度计中，待测液体与仪器的转动部件相接触，由液体的粘性造成的转动阻力在悬挂的机械装置上产生一个可测量的转矩。经过适当校正，能够确定产生指定转矩所需之力。两种仪器都是液体越粘转矩越大。若已知流体的流动与仪器参数之间的关系，则测量转矩就可求出粘度。

对同心转筒式与锥板式粘度计的数学分析皆自连续方程和运动方程开始。我们将不象对毛细管粘度计那样详加讨论，只对每一种粘度计的分析说明几个要点。

---

*实际上动能校正项往往更重要——译者注。

同心圆筒式粘度计也叫 Couette 粘度计，显然是径向对称的。在定常状态运转时，v_r和v_z为零。因此，要描述流体的流动，我们只需考虑运动方程的θ分量。

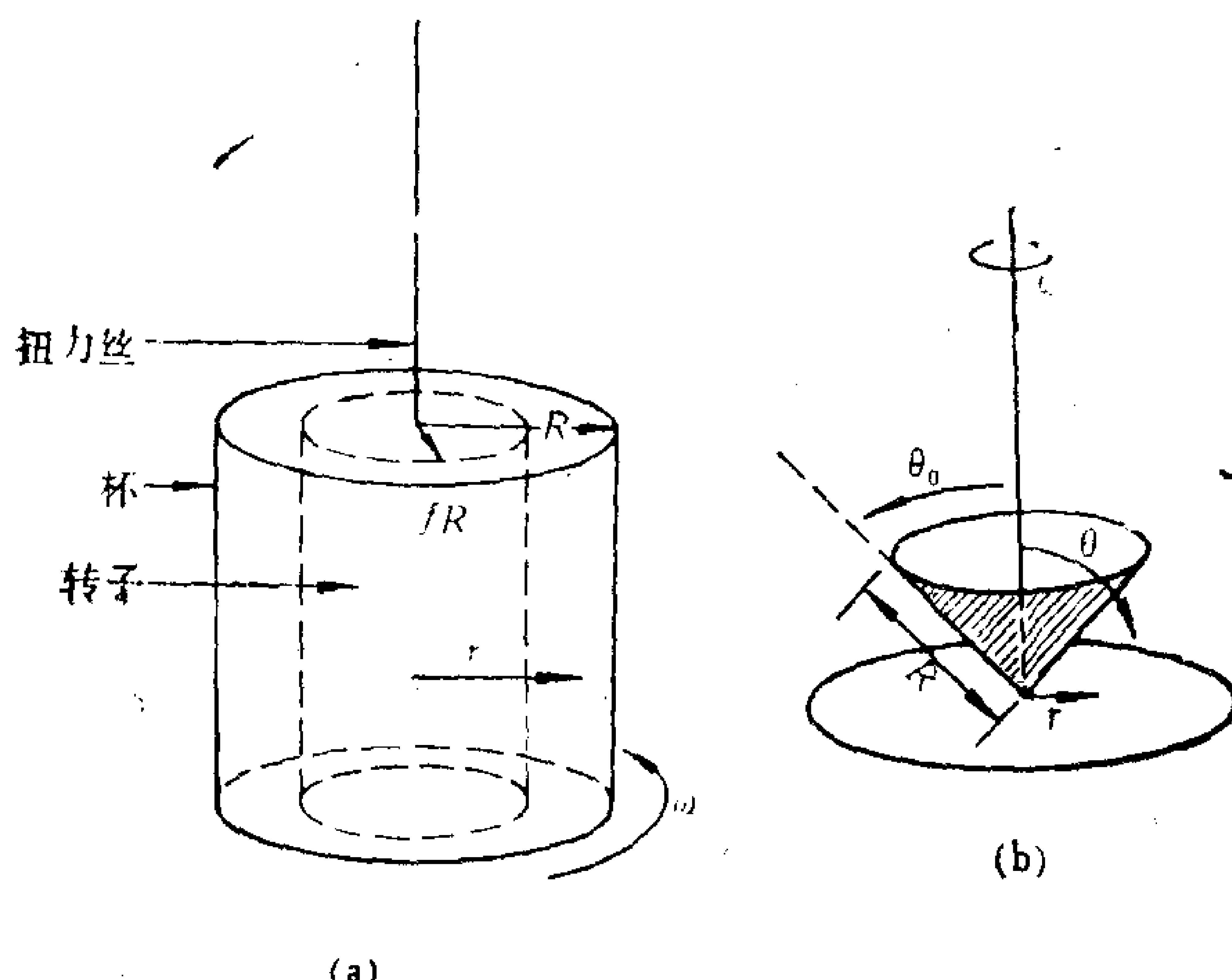


图2.8 (a)同心圆筒式粘度计与(b)锥板式粘度计的示意图。

假设转动的是外筒，其半径为R，高度为l，角速度为ω（弧度/秒）。另外，我们将不动的内筒的半径用外筒半径的某个分数f表示之($R_{内}=fR_{外}$)。v_θ(厘米/秒)的边界条件是：

在 $r=R$ 处，$v_\theta=R\omega=(v_\theta)_{max}$ (39)

在 $r=fR$ 处，$v_\theta=0$ (40)

在这些条件下，运动方程θ分量的解是

$$v_\theta=\frac{\omega R(fR/r-r/fR)}{(f-1/f)} \tag{41}$$

式(41)描述了v_θ作为r的函数的变化情形。传递到外筒的力是

$$F=4\pi\eta l\omega R\left(\frac{f^2}{1-f^2}\right) \tag{42}$$

对这个结果的一个令人满意的物理图象可得出如下。我们用

$$\delta = R(1-f) \tag{43}$$

表示两筒之间的间隔距离，并考虑 δ 很小，即 f 接近于1的情形。液体与筒壁间的接触面积为 $2\pi RL$，若用此面积除式(42)的两边，则得

$$\frac{F}{A} = 2\eta\omega\left(\frac{f^2}{1-f^2}\right) \tag{44}$$

因为 $(1-f^2)=(1+f)(1-f)\simeq 2(1-f)$，式(44)变成

$$\frac{F}{A} = \frac{\eta\omega f^2}{1-f} \tag{45}$$

将上式的分子与分母都乘以 R，并且将式(39)的 $(v_\theta)_{max}$ 和式(43)的 δ 代入，则得

$$\frac{F}{A} = \frac{\eta(v_\theta)_{max} f^2}{\delta} \tag{46}$$

因为在不动的内筒壁上速度为零，上式变成

$$\lim_{f\to 1}\frac{F}{A} = \eta\frac{dv_\theta}{dr} \tag{47}$$

式(47)与定义粘度的式(14)是相当的。因此，在圆筒间距与圆筒曲率半径相比可以忽略的极限情形下，同心圆筒的表面近似于定义粘度系数所用模型中的无限长的平行板。

图2.9是一种基本上根据同心圆筒法测定粘度的商品设备。此仪器的内筒转动，转矩传到外筒并记录到随 ω 变化而转动的转鼓上。用这种方法在不同切速下测出 F/A。大多数商品仪器是内筒转动，但外筒转动比内筒转动在理论上更为有利，因为外筒转动时离心力对层流有稳定作用，而在内筒转动时离心力促使湍乱产生。

最后，对式(41)之检查表明，和毛细管粘度计一样，这时

dv_θ/dr也不是常数*。对于毛细管和同心圆筒式粘度计，在说明测量粘度的条件时所报告的是平均切速或最大切速。无论那一种粘度计，在液体中各处切速都不是同一个数值。但是，由于δ和ω二者能在很大范围内改变，利用同心圆筒式粘度计可以在相当宽的切速范围内进行研究。

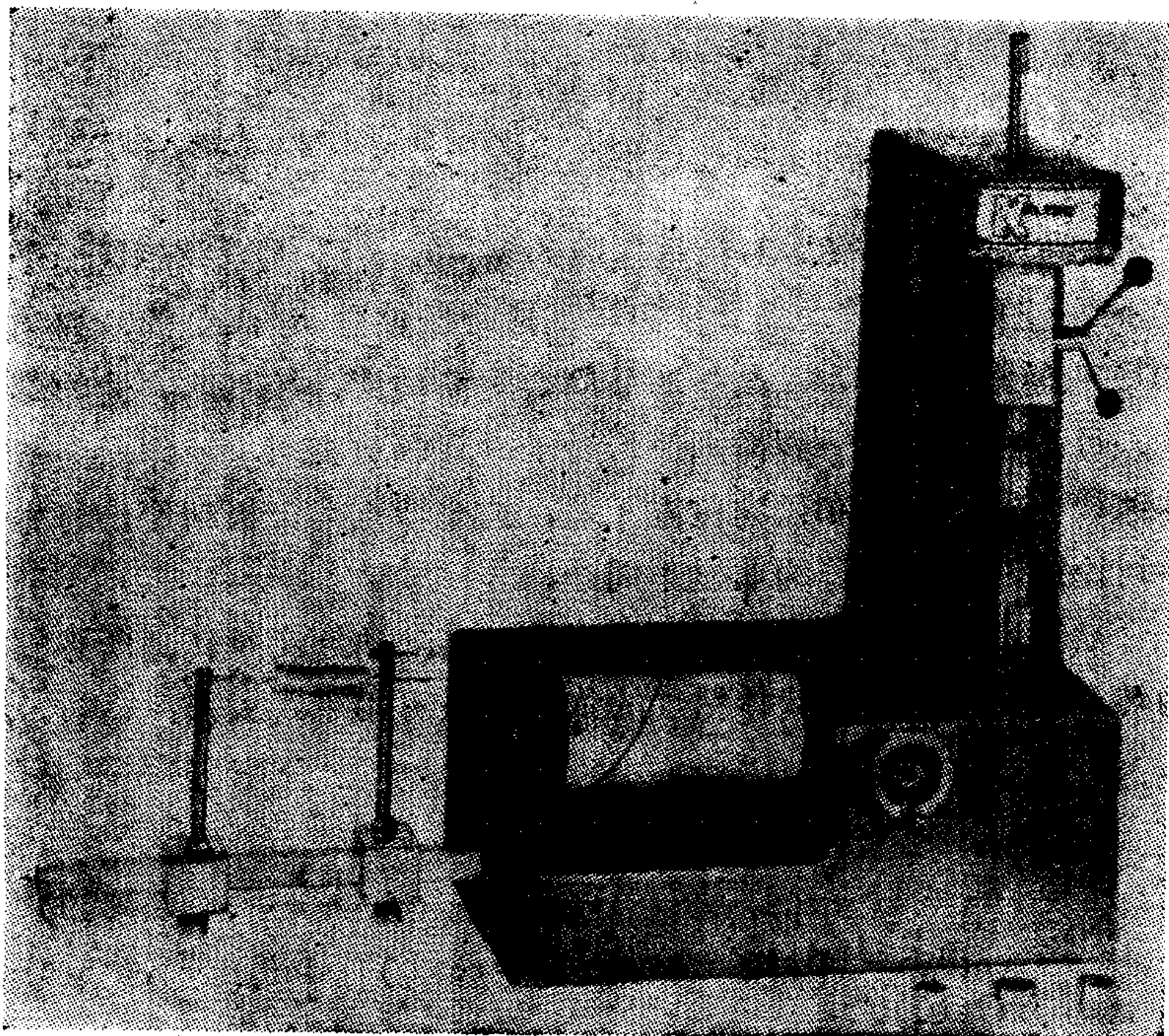


图2.9　一种商品同心圆筒粘度计——Hercules Hi-切变粘度计（Kaltec科学仪器公司，Kalamazoo，Michigan）

* 此种说法不够全面。毛细管中管壁处的切速最大，而管中心的切速为零。圆筒式粘度计中切速变化的幅度要小得多，若两筒之间隙很窄，切速可相当恒定——译者注。

我们再对锥板式粘度计讲几点，以结束本节。图2.8(b)是这种粘度计的示意图。在这种粘度计中，流体放在一个固定平板和一个圆锥之间，锥顶刚好与平板接触。这种仪器也是柱形对称，但这次为了说明在流体内的位置，我们不仅要指明离转轴的距离 r，而且要规定在锥板间隙中的位置，这可以用与铅垂线的夹角 θ 来量度[见图2.8(b)]。将运动方程与连续方程用于这种情形，经过大量的数学演算，得出

$$\frac{dv_\theta}{dr} \simeq \omega \frac{\cos\theta}{\cos\theta_0} \tag{48}$$

式中，θ_0是锥的湿表面与铅垂线间的夹角。当 θ 与 θ_0 都接近于90°时，上面的近似式成立。实际上这个条件总是满足的，因为 $90° - \theta_0$ 通常都小于5°。某些商品同心圆筒粘度计有可互换的部件，可以用锥形转子替换圆筒形转子。式(48)表明，流体内的基本速梯非常接近于和径向位置无关，这个特点是锥板粘度计与先前讨论的两种粘度计的明显不同处。

欲测定流体的粘度，需测量使锥以某一角速度 ω 转动所必需的转矩 T。此转矩对流体粘度的依赖关系可用下式表示：

$$T = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 \eta \omega \sin\theta_0}{\cot\theta_0 + \frac{1}{2}\{\ln[(1+\cos\theta_0)/(1-\cos\theta_0)]\}\sin\theta_0} \tag{49}$$

式中，R 是沿湿面测得的锥的半径。与 Couette 粘度计一样，这种仪器原则上可以在各种不同的角速度下操作，从而可以在不同切速下研究 η。再有，仪器中整个流体内的切速都相当恒定。

如前所述，稀胶体溶液显示牛顿性，其表观粘度与切速无关。因此，在不同切速下测定 η 的仪器性能，对于这些体系并不那么必要。但到第十章我们将会看到，在絮凝的胶体中非牛顿性

是很常见的。

§2.7 能量消耗与粘度

在前几节里，我们主要是从力学观点考察粘性现象。如果我们关心的是测量粘度，这样做是恰当的，对此我们已作了仔细的讨论。现在我们把注意力转向另一方面，具体地说，即分散体的粘度与分散相本性间的关系。我们分两步考察这个关系，先讨论关于球体分散体粘度的Einstein理论，关于不符合Einstein模型的质点，可采用较为经验性的方法。作为开始，我们需要把涉及粘度的关系式从用力改换成用能量表示。

能量可以用力与力作用的距离来描述。如果知道了走过那段距离的速度，也就知道能量产生速率。对粘性流动而言，粘性力与能量消耗速率相联系更为恰当，但能量产生与能量消耗在数学上只差一个符号。流动液体具有一定数量的平动能；经过一段流动路程，粘性力显然会完全抑止住那种非持续流动（unsustained flow）。平动能转化成其他形式的能量是由粘性造成的。为了定量地了解这一点，我们回到运动方程。

考察流动液体中某一体积元的运动，我们可以将式(23)与(27)合并成

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt}=\mathbf{g}+\frac{1}{\rho}\nabla p+\frac{\eta}{\rho}\nabla^2\mathbf{v} \tag{50}$$

式中，$D\mathbf{v}/Dt$ 是全导数。将等式两边都乘以 $\mathbf{v}$，涉及其他矢量时用点乘积，则

$$\mathbf{v}\cdot\frac{D\mathbf{v}}{Dt}=\mathbf{v}\cdot\mathbf{g}+\frac{1}{\rho}\mathbf{v}\cdot\nabla p+\frac{\eta}{\rho}\mathbf{v}\cdot\nabla^2\mathbf{v} \tag{51}$$

因为 $\mathbf{v}D\mathbf{v}/Dt=\frac{1}{2}Dv^2/Dt$，而且已假定密度是常数，则上式可

写成

$$\frac{D\left(\frac{1}{2}\rho v^2\right)}{Dt}=\rho\mathbf{g}\cdot\mathbf{v}+\mathbf{v}\cdot\nabla p+\eta\mathbf{v}\cdot\nabla^2\mathbf{v} \tag{52}$$

式(52)的左方，是从运动着的体积元的角度看到的单位体积平动能的变化速率。

象式(52)这样的数学陈述的优点之一，是它具有很大的普遍性。缺点是往往靠高度抽象化以获得这种普遍性，而这种抽象常常使陈述的意义变得难以理解。我们再作一些讨论，以有助于了解此结果的意义。

式(52)描述单位体积能量消耗的速率。在等式两边乘以体积元的体积 $dxdydz$，就去掉了单位体积的规定：

$$\frac{D(\mathrm{KE})}{Dt}dxdydz=\rho\mathbf{g}\cdot\mathbf{v}dxdydz+\mathbf{v}\cdot\nabla pdxdydz$$
$$+\eta\mathbf{v}\cdot\nabla^2\mathbf{v}dxdydz \tag{53}$$

此式右边的三项显然可归因为外力，压力和粘性力。现在依次考察它们，以便更好地了解此结果的物理意义。

式(53)右边第一项描述在重力场中运动引起的能量消耗速率。密度乘体积等于质量，再乘以重力加速度则等于力，即一个流体质点的重量。若假设此力指向 z 方向，则重量乘速度的 z 分量等于流体质点势能的变化速率。显然，质点的势能将随其 z 坐标改变而变化，而且此项势能的变化速率等于 z 的变化速率 dv_z/d_z*。因体系的总能量不变，动能必以相等的速率改变（符号相反）。式(53)的头一项很概括地阐明这一结果。

现在考察式(53)的第二项。因为符号 ∇p 代表三项，为了明了这一项的物理意义，只需考虑此量的一部分，譬如 dp/dz。

---

* 此处 dv_z/dz 的来源殊不清楚。揣测之，恐应是 dz/dt，它与势能变化速率是正比关系——译者注。

dp/dz 与 dz 的乘积等于 dp，即 z 方向上的压强增量。因为 $\mathbf{v}$ 与它点乘，故包含在此项中的速度也是 z 分量。v_z与 $dydx$ 的乘积等于受此压强增量作用的流体质点的容速。由热力学知道，压强与体积的乘积即为功。因此，式(53)的第二项描述当流体质点沿流线运动时对质点所作之功。

最后讨论第三项，它显然是粘性贡献。我们仍只考虑 $\nabla^2\mathbf{v}$ 这个量中的一项，例如 $\partial^2\mathbf{v}/\partial z^2$。前面在式(29)中我们遇到过这样的二阶导数。应该了解到，$(\partial^2\mathbf{v}/\partial z^2)dz$ 是穿过流体质点在 z 方向的速梯增量。按照式(14)，切应力与速梯成正比，所以 η 与此量相乘等于穿过流体质点的切应力增量。象压强一样，切应力也规定用单位面积表示，若乘以面积 $dxdy$ 则为这个面上的切应力，再乘以速度就得到切应力对流体质点作功的速率。

粘性项不仅是我们讨论过的三个量中最复杂的，也是我们在本章中最感兴趣的。因此，看来值得再稍加讨论。但这次我们将指定一种简单但确定的流动型式。设考虑某一体积元处在只有速度 x 分量的流线中。另外，我们只考虑和位于 xy 平面的静止壁相邻的那部分流体。图2.10是此种情形的示意图。随流体运动的这个体积元将受到切应力。紧靠静止壁不动的底面之速度为零，而顶面速度为$(dv/dz)\Delta z$。按照图2.3和2.10，顶面上的切应力等于$\eta(dv/dz)\Delta x\Delta y$，再乘以顶面速度$(dv/dz)\Delta z$ 就等于切应力在体积元内吸收能量的速率。将上述这些因子相乘，得

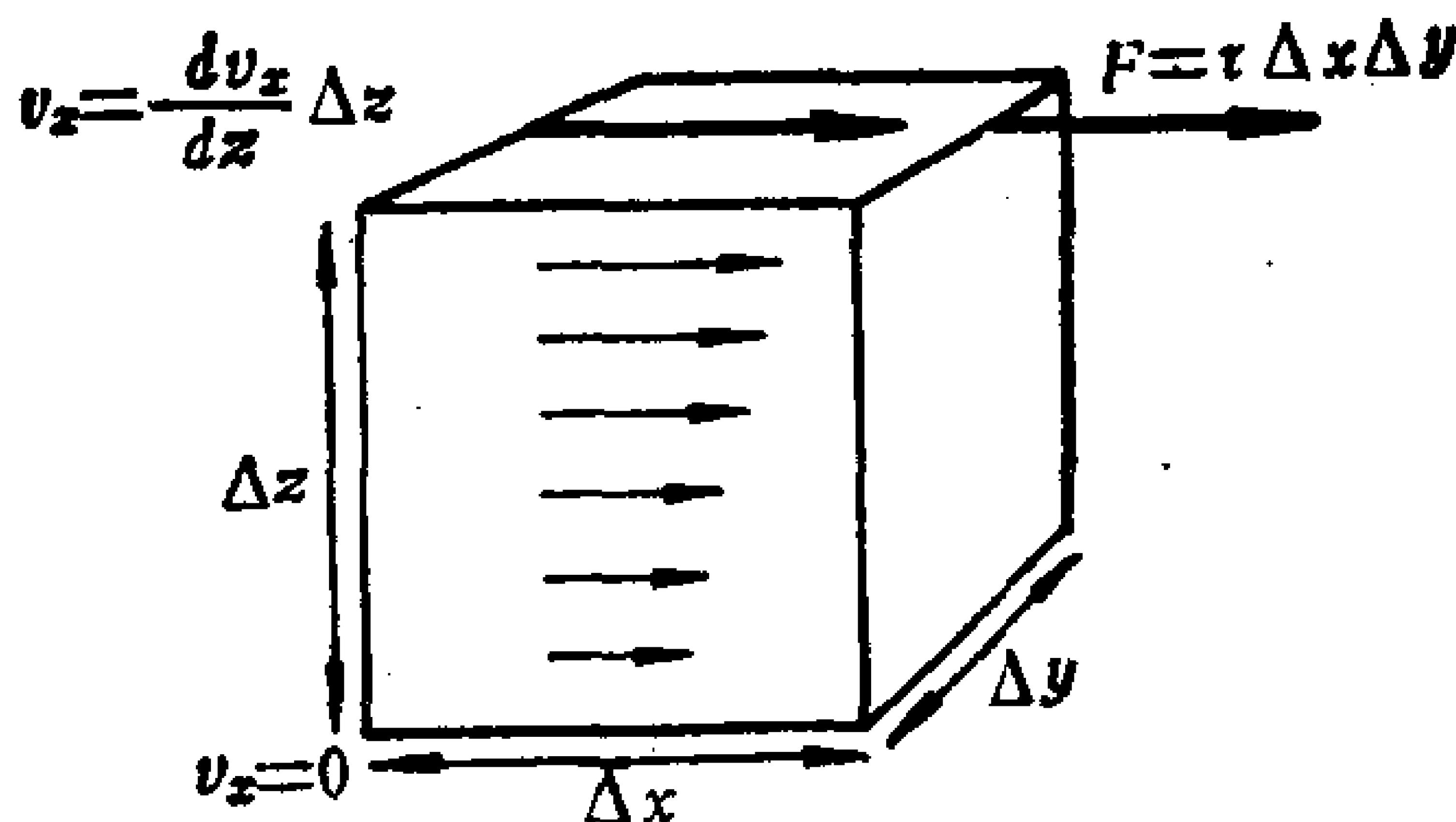


图2.10 靠近固体表面的矩形体积元中粘性力的示意图

$$\frac{D(\text{切变能})}{Dt}=\eta\left(\frac{dv}{dz}\right)^2\Delta x\Delta y\Delta z \tag{54}$$

若将上式除以体积元的体积并取极限，得

$$\frac{D(\text{切变能/体积})}{Dt}=\eta\left(\frac{dv}{dz}\right)^2 \tag{55}$$

这实质上和按能量定义粘度的式(2)是同一结果。对于现在考虑的这种流动型式，式(55)相当于式(53)的第三项。要表示更复杂的流动的相应结果，需用到 $\eta\mathbf{v}\cdot\nabla^2\mathbf{v}$ 的完整的数学形式。

总之，我们看到式(53)的三项描述流动流体中某一体积元的动能变化速率。其中有一项仅说明它如何受重力势能变化的影响。较复杂的其他两项描述由垂直和平行于体积元表面的力引起的能量变化速率。和它所遵守的运动方程一样，式(53)通过坐标变换和矢量恒等式也可以转换成许多种完全变了样的形式。如果某一问题要求将式(53)在整个宏观边界里积分，数学上有办法将体积分转化为面积分。我们几乎总是乐意这么做，因为这样可以将三重积分简化为二重积分。但与此同时，也大大改变了各组成项的外形。正像运动方程那样，我们应该仔细琢磨的是这一结果的物理意义，而不是任何特殊的数学形式。

§2.8 Einstein 粘度定律：理论

1906年 A.Einstein(1921年诺贝尔奖金获得者)发表了他对稀的固体球分散体粘度表示式的初次推导。随后在1911年的一篇文章里，他更正了早先理论中的错误。从这个错误的经历，无疑可以猜想到理论之复杂，因此我们的讨论将限于简略说明理论做的假设和推导的要点。

Einstein 的推导根据的是前几节中的流体力学方程，因此它只限于流体的 ρ 与 η 是常数，并且流速很低的情形。另外，此理

论假设了一个极稀的刚性球分散体，球面与液体之间没有滑动。最后，假定球比溶剂分子大得多，故我们可以把溶剂当作连续介质，但球与粘度计的尺寸相比又小得足以忽略壁效应。对球大小的这些限制，使此项结果适用于胶体大小范围的质点。

Einstein 考虑的是一液体以层流流过稀的无规排列的球形质点。连续方程[式(8)]与运动方程[式(23)]可以描述这种流动，并且式(52)说明能量进入流体体积元的速率。将这些公式应用于此种情形的明显困难是表面的数目太多，而这些表面上的边界条件都必须指定。这就是为什么我们要考虑一个无限稀的分散体的头一条理由。若质点间相距足够远，每个质点对它周围的流动型式的干扰与其他质点的存在无关。这样就引入了两个边界条件：在表面处无滑动，在离表面较远处流动不受扰动。

首先是对于只有一个球存在的情形，Einstein 能够解出运动方程，得出满足刚才所说的边界条件的 v_x、v_y、v_z与 p 值。然后将这些数值代入式(52)中，再将式(52)对一个半径为 r 的假想球表面进行积分。距离 r 远大于球形质点的半径R，从而在假想的球面处已不存在质点对流动的扰动。Einstein 指出积分的结果是

$$\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{\text{球}} = K\eta_0\left(\frac{8}{3}\pi r^3 + \frac{4}{3}\pi R^3\right) \tag{56}$$

式中，η_0是溶剂的粘度；K 为常数，我们不必管它的物理意义，因为不久就会约掉。由于$\frac{4}{3}\pi r^3$表示体系的体积V，$\frac{4}{3}\pi R^3$ 表示质点占据的体积，我们可以把此项结果改写成

$$\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{\text{球}} = K\eta_0 V(2+\phi) \tag{57}$$

式中，ϕ 是球所占的体积分数。考察$R\to 0$时式(56)的极限值，可以求出当没有球时在同一体积元里能量的吸收速率。也就是说，若只单独存在溶剂，则

$$\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{溶剂}=2K\eta_0V \tag{58}$$

其次，我们可以利用式(57)和(58)来考虑每个球对能量吸收速率的增量。由式(57)减去(58)，移项后得到

$$\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{球}-\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{溶剂}=\frac{\phi_i}{2}\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{溶剂} \tag{59}$$

ϕ 添上下标 i 是提醒我们，它是单个球占的体积分数。为了和这个符号一致，式(59)的左方可写成 $\Delta(DE/Dt)_i$，即单个球引起的能量吸收速率之变化。如果分散体含有N个球，且彼此相距很远，使得每个球之效应都不受其他球的影响，则我们可以写成

$$\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{分散体}=\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{溶剂}+\sum_{i=1}^{N}\Delta\left(\frac{DE}{Dt}\right)_i$$

$$=\left(1+\frac{N\phi_i}{2}\right)\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{溶剂} \tag{60}$$

当然，球的数目与每个球占的体积分数相乘等于分散相的总体积分数 ϕ。把这一点和式(58)结合在一起，可以将式(60)改写成

$$\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{分散体}=2K\eta_0V\left(1+\frac{\phi}{2}\right) \tag{61}$$

Einstein 还导出了另一个描述单位体积球分散体的能量吸收速率的公式：

$$\left(\frac{DE}{Dt}\right)_{分散体}=K\eta(1-\phi)^2V \tag{62}$$

式中，η(无下标)是测得的分散体粘度，K的意义与式(61)中的相同。推导此结果时，仍假定质点相距很远。因此，式(61)与(62)这两个用相似的假设，对同一个量导出的表达式彼此可以等同：

$$K\eta(1-\phi)^2V = 2K\eta_0V\left(1+\frac{\phi}{2}\right) \tag{63}$$

将此式重新整理，得到

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1+\phi/2}{(1-\phi)^2} = \left(1+\frac{\phi}{2}\right)(1+\phi+\phi^2+\cdots)^2 \tag{64}$$*

式中只保留 ϕ 的头几项，因为要满足球之间距离很大的要求，ϕ 必定很小。若只保留 ϕ 的一次方项，则式(64)变成

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1+2.5\phi+\cdots \tag{65}$$

此结果称做 Einstein 粘度定律。这个推导不仅本身是一项重要的成就，而且是很多后继推导的原型。但在讨论这些之前，我们先从实验角度考察一下 Einstein 定律。

§2.9 Einstein 粘度定律：实验

Einstein 公式是在复杂的理论中偶而出现的令人愉快的意外结果之一：在变量之间，即分散体的粘度与被分散球的体积分数之间存在非常简单的关系。在推导这一结果时曾做了许多限制性的假设，主要是：(a)质点是固体球，(b)球浓度很稀。

这些条件在实验上比较容易满足，所以曾对式(65)作了大量的实验验证。图2.11是已经得到的这类验证的一例。在此图所摘引的研究工作中，用毛细管粘度计与 Couette 粘度计研究了各种不同的模型体系。图中的实线是 Einstein 预期的结果。可以看到，理论与实验符合得很好。

请注意：不管所用的球尺寸多大，Einstein 公式的适用性看来都很好。虽然图2.11中质点半径的范围比较窄，但这个结论已

* 本书中很多地方把函数展开成无穷级数，这些级数展开式列在附录A 中。

被小至单个分子，大到砂粒的许多质点所证实。另外还可以指出：这类实验是在密度与分散质点相同的混合溶剂或电解质溶液中进行的，从而球不会因重力作用而下沉(见第三章)。

Einstein 公式的简单性使得它比较容易试验，但也相当严重地限制了它的应用。由于涉及的变量很少，所以能由式(65)求出的量也很少。如果我们知道某一分散体中含有球形质点，在知道了质点占的体积分数之后，可以算出它的粘度，至少在 ϕ 很小时是可以的。虽然有些场合需要作这样的计算，但更多的情形是做逆计算，亦即粘度是可以测得的量，由此推断出关于分散体的

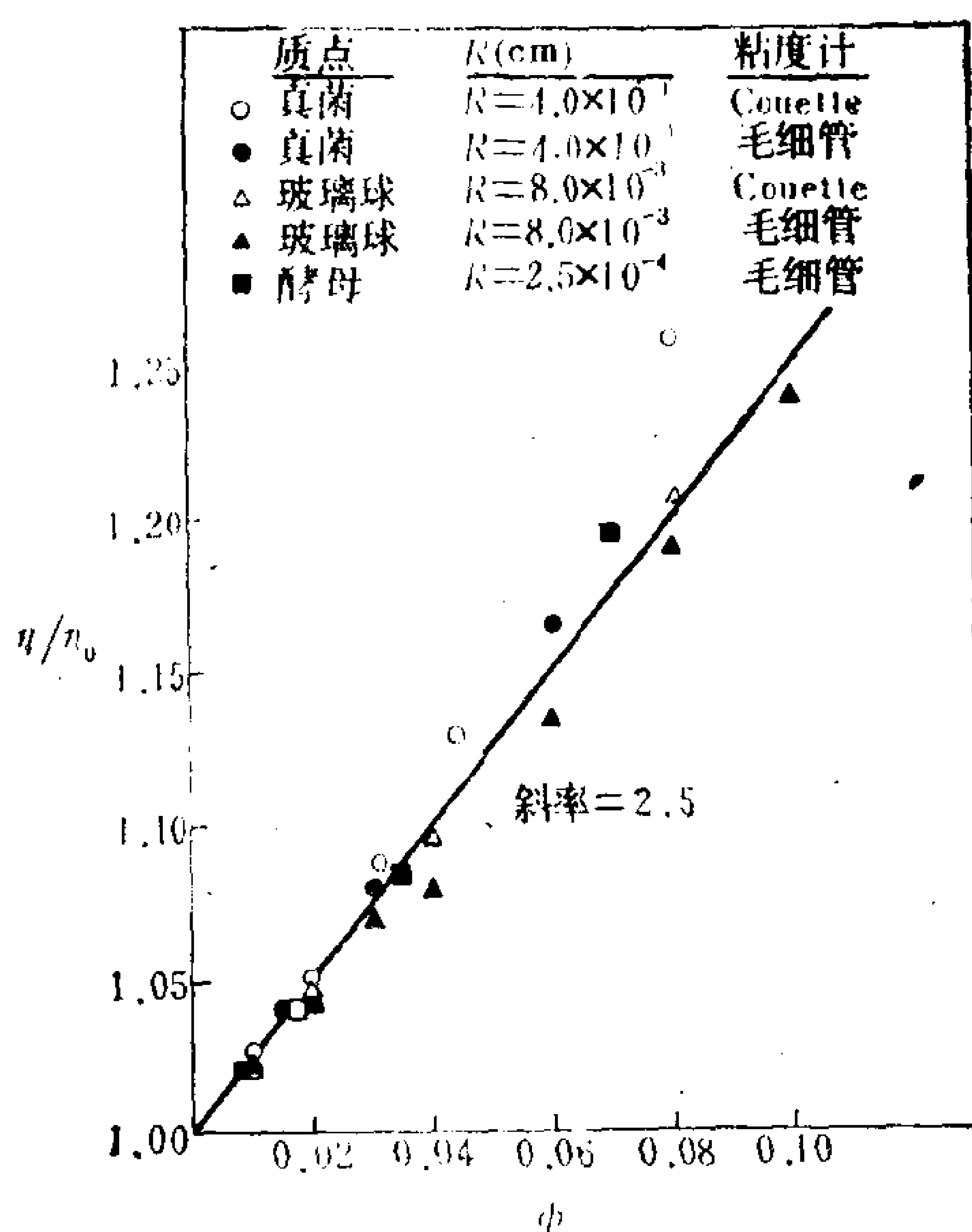


图2.11 用几种不同尺寸和材料的球形质点对 Einstein 粘度定律的实验验证。[引自 F.Eirich, M.Bunzl, and H. Margaretha, *Kolloid Z.* 74:276(1936).]

情报。在这方面，式(65)直接提供的只是从粘度测量求出 ϕ，而且要求 ϕ 很小，质点为球形。

图2.11列出的数据限于浓度低于10%(体积)。我们也许会问：若增大浓度使球之体积分数更大，结果会怎样？图2.12(a)的数据表明：在高于 $\phi\simeq0.1$时，玻璃球体系的粘度对 Einstein 定律有显著的正偏差。

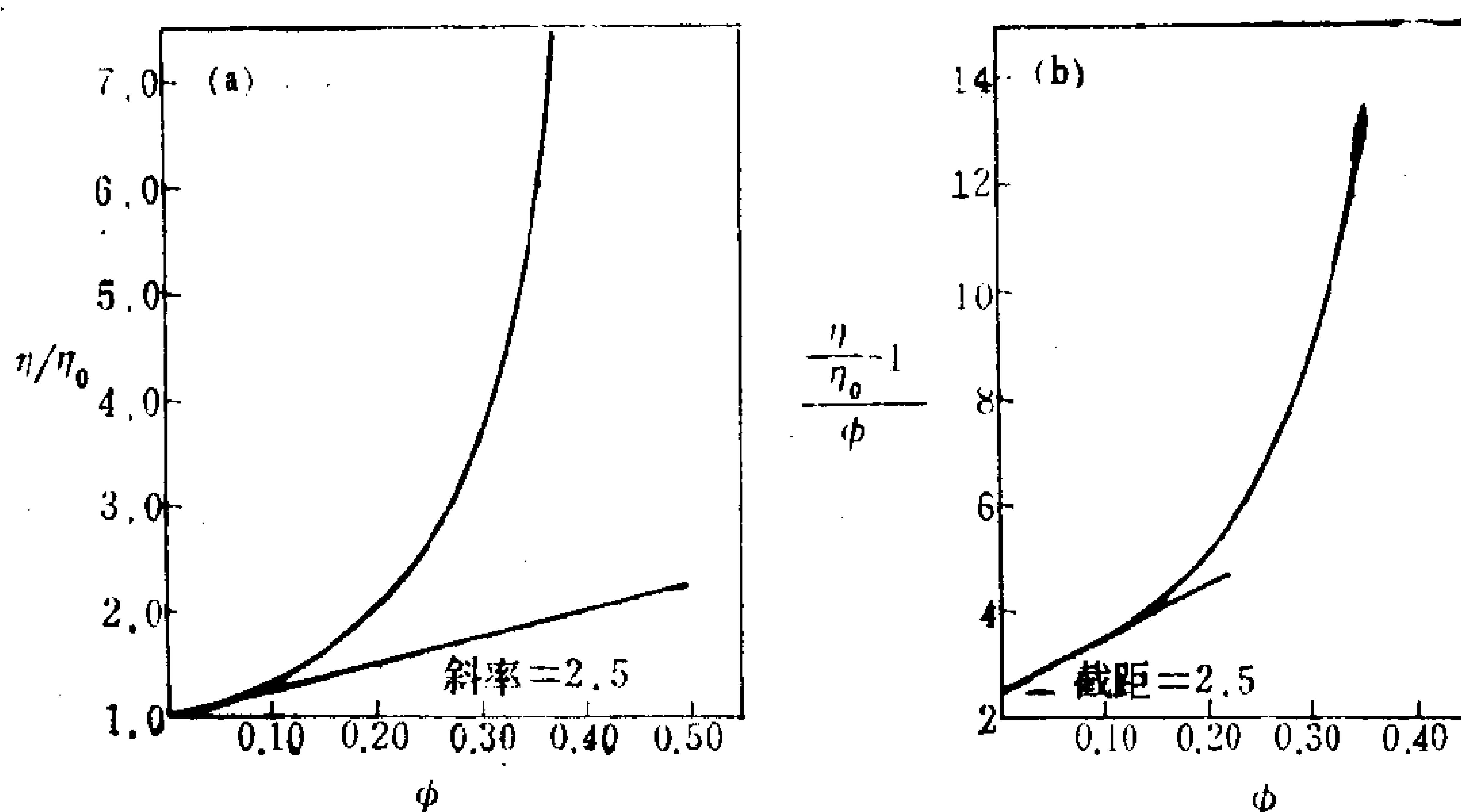


图2.12 (a)某玻璃球($R=6.5\times10^{-3}$cm)分散体的相对粘度对体积分数的关系图，ϕ 的范围直至约0.40；(b)同一数据按比浓粘度对 ϕ 作图。[引自 V.Vand, *J. Phys. Colloid Chem.* 52:300(1948).]

式(64)使人想到，保留幂级数中高于一次方的那些项可以扩大 Einstein 公式的应用范围。也就是说，

$$\frac{\eta}{\eta_0}=1+2.5\phi+k_1\phi^2+\cdots \qquad (66)$$

可以更好地符合浓度不是无限稀释的分散体的数据。关于此结果应注意几点：

1. 式(3)和(66)的形式相同。式(66)表明：就粘度而言，体积分数是理论上最可取的浓度单位。
2. 为了理论求算式(66)中的 k_1 和高次项系数，除了只是保

留式（64）中那些附加项外，还有别的要求。对式（56）和（62）的 Einstein 推导是使之只限于很稀体系的根源。

3. 有一些理论工作是从头开始 Einstein 的整个推导，但是加上相邻质点的影响，而不再把质点当作彼此无关的，试图以此求出 k_1。从不同的模型已经得到的 k_1 的几个理论值是14.1，12.6和7.35。

我们不想在这些理论处理之中进行挑选，而是考察一种处理高浓度时偏离 Einstein 公式这一问题的经验方法。为此，将式（66）重新整理如下：

$$\frac{(\eta/\eta_0-1)}{\phi}=2.5+k_1\phi+\cdots \tag{67}$$

这样就降低了等式右边各项的方次。若以式（67）之左方对 ϕ 作图，结果应是斜率为 k_1，截距为2.5的一根直线，至少在高次项不那么重要的低浓度时是如此。图2.12(b)即是按这种方式将图.12(a)的数据重画后的图。

用这种方法将数据重画，自图显然可得出几个结论。首先，Einstein 系数2.5明显地是$(\eta/\eta_0-1)/\phi$ 外延至 $\phi\rightarrow0$ 时的截距。图2.12(b)的起始斜率表明，对这套数据，k_1 几乎为10.0。根据理论预测这是合理的。

由式（66）转化成式（67）用的方法，是胶体与表面化学中经常用来降低方程方次的一种手段。在讨论渗透压与光散射时我们还会用到它。

在进一步讨论之前，应该注意粘度测量的实验结果常以各种形式表示，我们在图2.12(a)和(b)中用的只是其中的两种可能形式。表2.1列出表示粘度数据的常用的一些函数形式，还列出了符号、常用名称和IUPAC* 名称，以及当胶体浓度趋于零时这些数量的极限值。表2.1中用符号 c 表示分散相的浓度，读者需

---

* IUPAC系国际纯粹与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry）之缩写——译者注。

特别注意实际问题中 c 的单位。在理论工作中，用体积分数($c=\phi$)表示浓度。另一方面，实验结果却可以用种种实用单位表示。

表2.1 表示粘度数据常用的各种形式之符号、常用名称和IUPAC名称以及极限值。

函数形式	符号	常用名称	IUPAC名称	$\lim\limits_{c\to 0}$
——	η	粘度	——	η_0
η/η_0	η_r	相对粘度	粘度比	1
η/η_0-1	η_{sp}	增比粘度	——	0
$(\eta/\eta_0-1)/c$	η_{red}	比浓粘度	粘数	$[\eta]$
$c^{-1}\ln\eta/\eta_0$	η_{inh}	固有粘度	对数粘数	$[\eta]$
$\lim\limits_{c\to 0}\eta_{red}$ 或 $\lim\limits_{c\to 0}\eta_{inh}$	$[\eta]$	特性粘度	极限粘数	——

c 的最常用单位是每分升中的克数（克/分升=克/100毫升），IUPAC推荐用每毫升中的克数作为 c 的单位。我们将在§2.11中考察这些单位与$[\eta]$的关系，目前仍用 ϕ 作为浓度单位。

由式（3）或（67）可以看出，$[\eta]$——特性粘度或极限粘数——是分散体粘度级数展开式中浓度一次方项的系数。对于任何体系通过测量 η 随 c 的变化关系总可以由实验求出$[\eta]$。作为一个经验参数，$[\eta]$并不要求知道分散单元的本性。Einstein公式的意义在于它从基本原理预言了球形质点稀分散体的$[\eta]$值。

如果实验得出的$[\eta]$值是2.5，如图2.12(b)的情形，则说明质点是未溶剂化的球。如果$[\eta]$不是2.5，则分散单元与Einstein推导的要求不符。

我们的下一步任务是检验$[\eta]$的实验值，看看$[\eta]$这个参数和多分散性、溶剂化及质点的椭圆度这些分散体特性之间有何联系。在下面几节里着手处理偏离Einstein公式的各种起因。

为准备下面这些讨论，先考察图2.13(a)与(b)中的数据，它

们分别表示聚甲基丙烯酸甲酯质点的分散体以相对粘度或比浓粘度对体积分数作的图。这些质点形状不规则，并且事先分成了几个不同尺寸的级分。每根曲线上标出的参数是平均等效直径。

从这些数据显然立即可以看出几点。第一，即便在很低浓度下也显著正偏离 Einstein 定律。事实上，由图2.13(a) 根本搞不清式（65）是否能用，即使在极限情形也是这样。若将数据按式

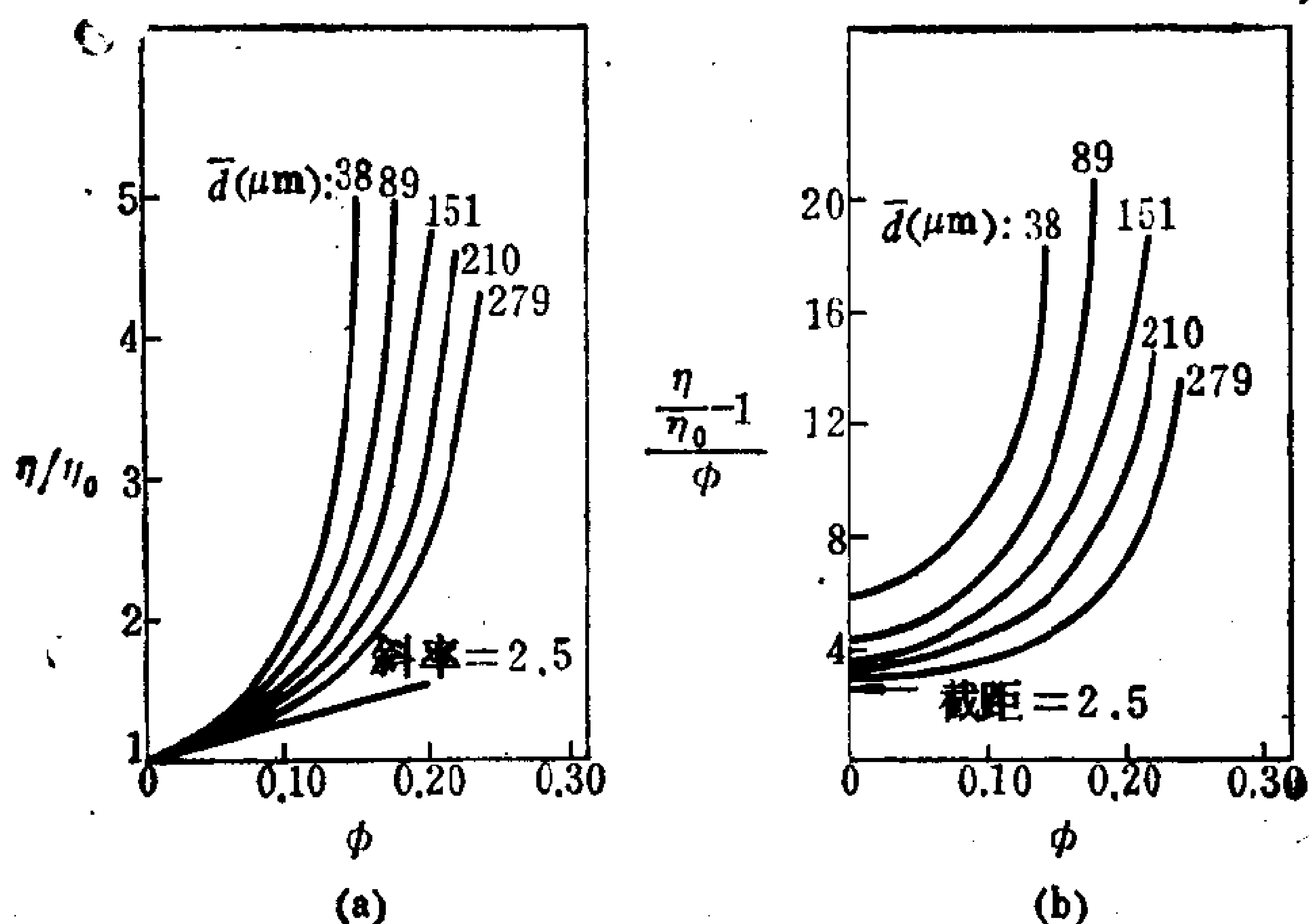


图2.13 聚甲基丙烯酸甲酯质点的(a)相对粘度和(b)比浓粘度* 对体积分数作图。质点的平均直径在图中标明。[引自 S. G. Ward and R. L. Whitmore, *Brit. J. Appl. Phys.* 1:325 (1950) 。]

(67) 重新画图[图2.13(b)]对结果进行更精密的检验，则可清楚地看出，只有其中最大的质点的特性粘度才接近 Einstein 值。随着质点尺寸变小，特性粘度增大。此外，质点越小，则与式(67) 预期的线性形式开始发生偏离的浓度也越低。无论是 Einstein 定律，还是为扩大其浓度范围而提出的各个理论都没有预示这种尺寸效应。得出图2.13数据的样品是(a)多分散，(b)形

* 原文误为增比粘度（Specific viscosity）——译者注。

状不规则和(c)轴比相当对称。在下面几节中，我们将考察这些条件对粘度的影响，以便了解图2.13的那些观测结果能否由此得到解释。

§2.10 对 Einstein 定律的偏离：多分散性的影响

现在我们考虑多分散性对球分散体粘度的影响。Einstein 理论中沒有包含粘度对球的大小的明确依赖关系。鉴于推导时把每个球处理成各自独立地影响溶剂的流动，所以式（65）对单分散体系与多分散体系应该同样适用。图2.14表示当分散体中球的大小悬殊时，粘度随球体积分数的增加量。可以看出：在极稀时接近 Einstein 极限，而在较高浓度时则发生预期的偏离。现在的问题是，多分散性是否会影响这种偏离的幅度？

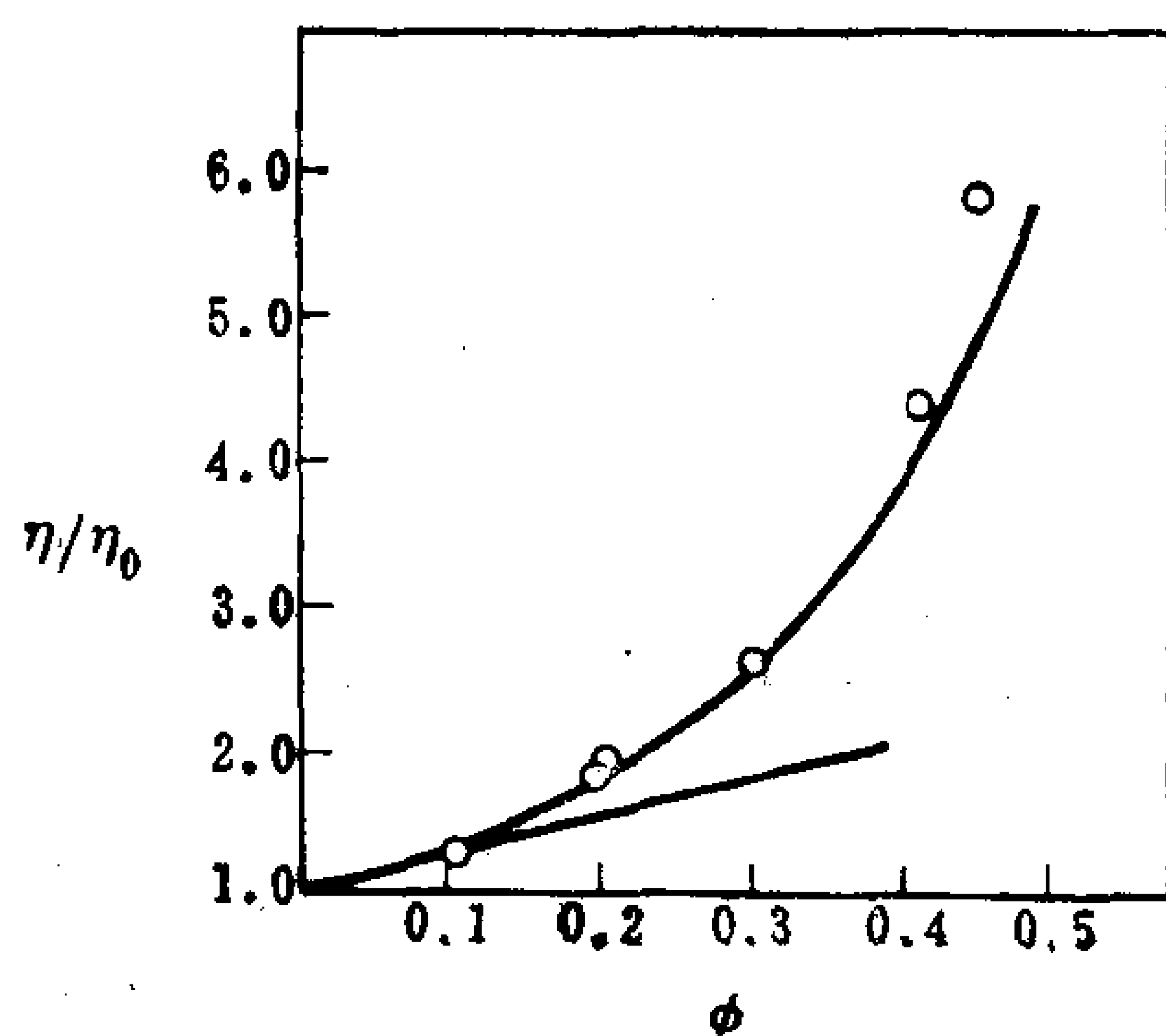


图2.14 多分散性对粘度的影响
实线据式（70）画出，点系实验结果。
[引自R. Roscoe, *Brit. J. Appl. Phys.* 3:267(1952).]

为此，我们想象有一个由几种不同大小的球组成的混合物，每种球的体积分数为 ϕ_i。对于每一组分，ϕ_i 很小，足以使 Einstein 公式成立。再者，我们假定逐次加入各个组分时的粘度增量可以用式（65）表示，即

$$d\eta = 2.5\eta\, d\phi_i \qquad (68)$$

在这里，η 是在加入后一个组分之前分散体的粘度。可以证明，$d\phi_i$也等于 $d\Phi/(1-\Phi)$，Φ 是体系中全体球的总体积分数。于是

$$d\eta = 2.5\eta \frac{d\Phi}{1-\Phi} \qquad (69)$$

大家当记得，$\Phi=0$时 $\eta=\eta_0$，故这一结果可积分得出

$$\frac{\eta}{\eta_0} = (1-\Phi)^{-2.5} \qquad (70)$$

当 $\Phi\to 0$时，此结果还原为Einstein 公式。图2.14 的实线即是按照式（70）画出的。

因此我们可以断定，多分散性造成对 Einstein 公式的正偏差，但在无限稀释时不再有影响。这意味着图2.13中的 [η] 对质点尺寸的依赖性不能归因为多分散性。令人失望的是：对于某些体系，尽管式（70）确实说明了对 Einstein 公式正偏差的原因，但它并未引入能定量地说明多分散性影响的新参数。

§2.11 对 Einstein 定律的偏离：溶剂化的影响

直到现在，我们一直假设胶体在分散体中的体积分数是一个已知量。虽然我们可以知道单位体积内质点的重量或者甚至可能知道质点的数目，但质点占的体积一般是不知道的。在这一节，我们将考察 ϕ 与其他浓度单位——尤其对于稀分散体——的关系，并将特别注意分散质点溶剂化的可能性。

体积分数最一般的表达式是：

$$\phi_2 = \frac{n_2\bar{V}_2}{n_1\bar{V}_1 + n_2\bar{V}_2} \qquad (71)$$

式中，n_i 与 $\bar{V}_i$ 分别是 i 组分的摩尔数与偏摩尔体积。我们指定连

续相为组分 1，分散相为组分 2。如果组分间没有相互作用，混合过程的 ΔV 等于零，则 $\bar{V}_1$ 和 $\bar{V}_2$ 可以等于纯组分的摩尔体积 V_1 与 V_2。但一般说来，不能作这种替换。在可以替换时必须具体说明理由。关于由实验数据求出非理想溶液的偏摩尔体积的讨论，可参阅物理化学教科书。

因为我们感兴趣的是分散体在极端稀释时的粘度，此时 $n_2 \ll n_1$，式（71）可简化为

$$\phi_2 = \frac{n_2 \bar{V}_2}{n_1 \bar{V}_1} \tag{72}$$

对于胶体溶质，$\bar{V}_2 \gg \bar{V}_1$；因此，与组分尺寸相近的溶液相比，要使式（72）具有相同的近似程度，胶体的浓度要低得多才行。因为对浓度的其余讨论都是从式（72）展开的，所以记住这些结果只能用于稀分散体很重要。

我们接下来讨论 ϕ 与摩尔分数这个浓度单位以及 ϕ 与单位体积中重量这一浓度单位之间的关系。摩尔分数 x_2 定义为：

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1} \tag{73}$$

对于稀溶液，此近似式成立。比较式（72）与（73）可以看出

$$\phi_2 \simeq \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} x_2 \tag{74}$$

注意：若两组分的尺寸相近，则 $x \simeq \phi$；但若 $\bar{V}_2 \gg \bar{V}_1$，例如胶体的情形，则 $x \ll \phi$。

一种实用的浓度单位 c 是每毫升溶液中组分 2 的克数，因此

$$c_2 = \frac{n_2 M_2}{n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2} \tag{75}$$

式中，M_2 是组分 2 的分子量。在稀溶液中，上式化成下面的近似式：

$$c_2 \simeq \frac{n_2 M_2}{n_1 \overline{V}_1} = \frac{M_2}{\overline{V}_1} x_2 = \frac{M_2}{\overline{V}_2} \phi_2 \tag{76}$$

我们已经自 Einstein 理论知道，在讨论分散体粘度时特地选择体积分数作为浓度变量。式（72）、（74）和（76）给出的近似式表明，对于稀体系，ϕ 与其他浓度单位成正比：

$$\phi = K \cdot (\text{浓度}) \tag{77}$$

表2.2总结了这些结果，表中列出几种浓度单位的K值以及近似式的局限性。

表2.2 式（77）$\phi = K \cdot$(浓度）中的比例常数 K 值，还包括符号的定义及式（77）的局限性。

浓 度	K	定 义	局限性
重量分数，m_2/m_1	ρ_1/ρ_2	m_i = 组分 i 的克数 ρ_i = 纯组分的密度	未溶液化质点，稀体系
摩尔分数，n_2/n_1	$\overline{V}_2/\overline{V}_1$	$\overline{V}_i$ = 偏摩尔体积	稀体系
单位体积中重量，c	$\overline{V}_2/M_2$	M_i = 分子量	稀体系
未溶剂化的体积分数，$\phi_干$	$1+3\Delta R/R$	R = 球的半径 ΔR = 表面结合层厚度	球形质点，溶剂化只发生在表面
未溶剂化的体积分数，$\phi_干$	$1+\dfrac{m_{1,b}}{m_2(\rho_2/\rho_1)}$	$m_{1,b}$ = 结合溶剂的质量	溶剂化与质点质量成正比

当质点溶剂化时，应把一定体积的溶剂算成是分散相的一部分，而不再属于连续相。对于稀体系，发生溶剂化时可用溶剂之减少可以略去不计，因为与尚存的溶剂总量相比，结合的溶剂数量无足轻重。但是，结合溶剂对分散单元体积之影响却不能不考虑。如果假定了溶剂化方式为某种模型，则可以算出溶剂化对质点体积分数的影响。也就是说，可以求出式（77）中的常数K，以便把溶剂化质点的实际体积分数与未溶剂化时的体积分数 $\phi_干$ 联系起来。对于下面两种溶剂化模型，这是容易做到的：(a)溶剂

化限于球形质点的表面；(b)溶剂化均匀地遍及整个分散质点。前一种大概最适合于憎液胶体；后者对亲液胶体适用。在下面几段中我们将讨论其中每一个溶剂化模型。应当记住，这些只是溶剂化的模型，实际上可以存在其他的可能。

我们先假设溶剂化只限于质点的表面，所以结合的溶剂数量与质点的比表面 $A_{s,p}$ 成正比。于是，液剂化质点的体积等于未溶剂化的质点体积 V_2 加上结合溶剂的体积 $V_{1,b}$:

$$\text{溶剂化质点的体积} = V_2 + V_{1,b} \tag{78}$$

这可以写成

$$\text{溶剂化质点的体积} = V_2 + A_{s,p} m_2 \Delta R \tag{79}$$

式中的 ΔR 是表面结合层的厚度，m_2 是被分散物质的质量。若分散质点为球形，可以用式(1.2)* 替换 $A_{s,p}$，得到

$$\text{溶剂化质点的体积} = V_2 + \frac{3m_2\Delta R}{\rho_2 R} = V_2\left(1 + \frac{3\Delta R}{R}\right) \tag{80}$$

这种型式的溶剂化对球形质点体积分数之效应可表示为

$$\phi_{\text{溶剂化}} = \left(1 + \frac{3\Delta R}{R}\right)\phi_{\text{干}} \tag{81}$$

此式表明，表面溶剂化使 ϕ 增大至$1 + 3\Delta R/R$ 倍。

接下来考虑亲液胶体的情形，它可以沿着分子在许多位置上溶剂化。在这种情形下，决定溶剂化程度的不是分子的表面积，而是总体积或质量。式（78）仍然适用，但这次我们写成

$$V_2 + V_{1.b} = V_2\left(1 + \frac{V_{1.b}}{V_2}\right) = V_2\left(1 + \frac{m_{1.b}}{m_2}\left[\frac{\rho_2}{\rho_1}\right]\right) \tag{82}$$

$m_{1.b}$ 是结合的溶剂质量。上式最末的等号要求结合溶剂的密度与游离溶剂的密度相同。这种型式的溶剂化的效应可表示为

* 此种符号用以表示其他章中出现的公式。小数点前的数字代表所属章数。

$$\phi_{溶剂化}=\left(1+\frac{m_{1,b}}{m_2}\left[\frac{\rho_2}{\rho_1}\right]\right)\phi_{干} \tag{83}$$

此式表明，这种遍及整个分散质点的溶剂化使体积分数增加到 $1+m_{1,b}/m_2[\rho_2/\rho_1]$ 倍。

实际上，常常不知道溶剂化的确切型式。因此，可以从特性粘度对未溶剂化质点的预期值的偏离程度来定量地估算质点的溶剂化程度。式（81）与（83）不仅假设了两种不同的溶剂化模型，而且也预示它们对质点大小有不同的依赖关系。在式（81）中，溶剂化的重要性预计将随质点变大而减小，至少在表面层厚度与质点大小无关时是如此。另一方面，式（83）提出 $m_{1,b}/m_2$ 可以和质点大小无关。我们在本章和第三章都会看到：对于蛋白质水溶液，第二个模型是相当合理的。

对 Einstein 公式的实验验证很可能会采用物质未溶剂化时的体积分数，但 Einstein 公式要求使用的是实际的流体力学属性的体积分数。现假定我们测量了一球形质点分散体的粘度，其质点在表面处溶剂化。联合式（65）与（81），得

$$\frac{\eta}{\eta_0}=1+2.5\left(1+\frac{3\Delta R}{R}\right)\phi_{干} \tag{84}$$

也就是说，由于物质的体积分数求出的特性粘度预期要比Einstein的结果大，所增大的倍数恰等于体积分数的增加倍数。式（84）表明，在其他条件相同时，质点越小，这种增加越显著，这是对图2.13所示尺寸依赖性的一种可能的解释。在图2.13中 d 等于38微米的那些质点之$[\eta]$约为5.8。按照式（84）解释此项结果，则

$$5.8=2.5\left(1+3\frac{\Delta R}{R}\right) \tag{85}$$

由此得出 $\Delta R/R=0.44$。按照这个模型，结合溶剂层的厚度约为质点半径的44%。显然，这种计算把对简单的 Einstein 结果的所有偏离都归结为溶剂化。在这个特例中，还应考虑质点的椭圆度

与多分散性的影响。

我们大概还记得，图2.13所总结的实验中质点是粗糙不平的。这样的质点可能在表面附近拖带一层溶剂。这表明，式(81)与（84）并未规定溶剂与表面间结合的具体机理。这种结合可以是化学的、物理的或者是机械的，对粘度的影响与溶剂化的起因无关。

用同样步骤容易证明整个质点溶剂化引起的粘度增加倍数也恰等于体积分数的增加倍数，即增加到$1+m_{1,b}/m_2[\rho_2/\rho_1]$倍。这又是对 Einstein 公式的正偏差，但这次可以由偏差的大小得出关于整个质点溶剂化的定量数据。

蛋白质质点的未溶剂化密度约为1.34克/厘米^3。因此，水化的(溶剂是水)球形蛋白质质点的特性粘度是$2.5[1+1.34(m_{1,b}/m_2)]$。

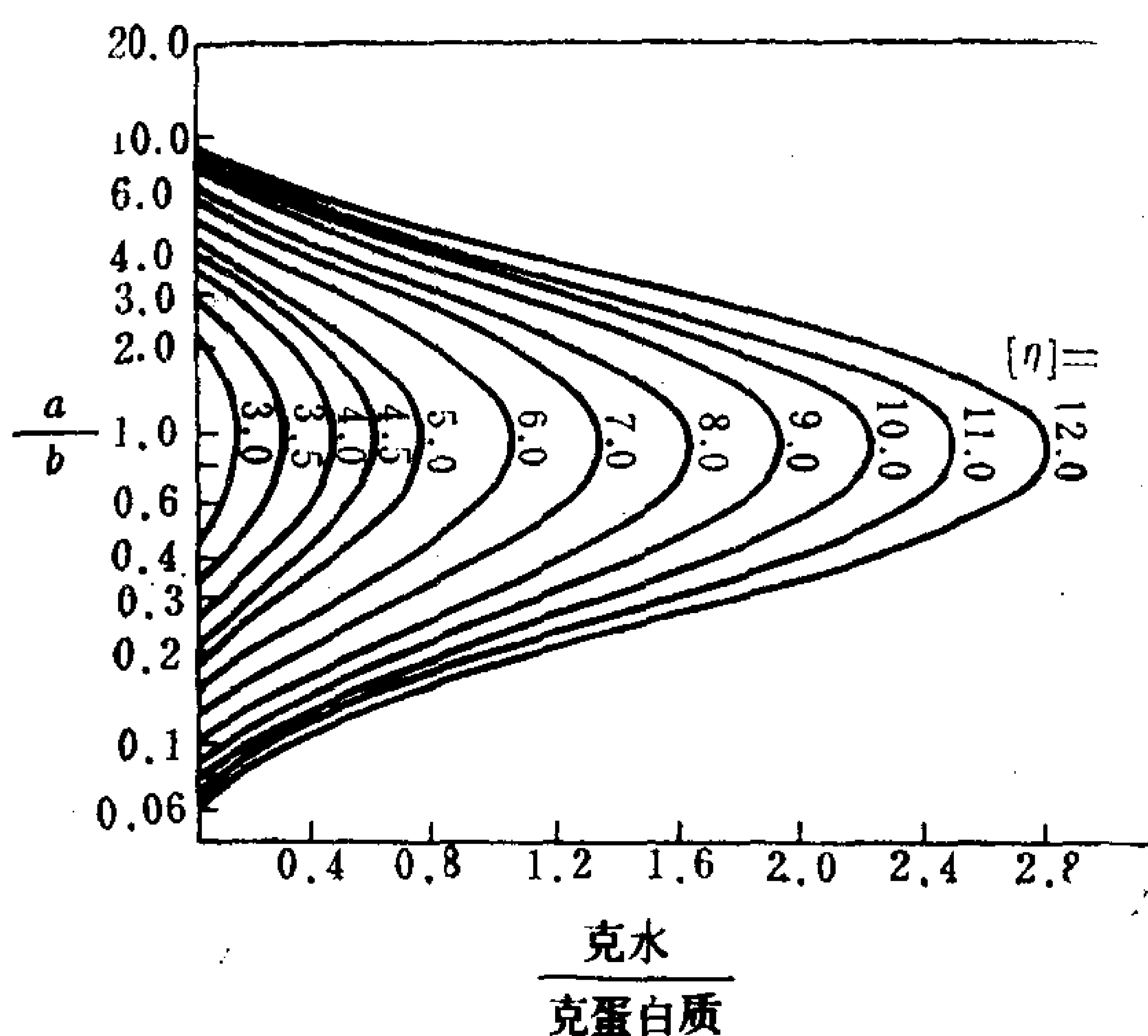


图2.15　蛋白质水溶液的特性粘度随轴比及水化程度$m_{1,b}/m_2$的变化。[引自L.Oncley, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 41:121 (1941).]

这样一来，一个每克大约结合了0.60克水的球形蛋白质质点，其特性粘度应该为4.50，是Einstein公式所预期的1.8倍。反之，若球形质点的[η]超过2.5，且溶剂化与质点质量成正比，则从粘度测量可得到关于溶剂化程度的定量说明。实际上，Einstein在他的原始工作中就曾观察到，糖分子对水粘度的影响象是它的体积是实际值的1.5倍。他把这归因为：糖分子结合了一定数量的水，从而增加了它们在溶液中的有效体积分数。

图2.15表示这类效应是如何已经用于蛋白质溶液的。目前，我们感兴趣的是相当于 $a/b=1$这种情形的球形质点。在图2.15中，对于不同的[η]值画出了相应的等值线。等值线与直线 $a/b=1.0$的交点指明为了解释观测到的粘度值所要求的水化度，这里用每克蛋白质结合的水克数表示。注意：图2.15也反映了早先算出的数值，即当 $m_{1,b}/m_2=0.6$时[η]$=4.5$，也就是说，[η]为4.5的等值线与 $a/b=1$轴线相交于0.6克水/克蛋白质处。

§2.12 非球形质点：Simha公式

球形几何体虽因其对称性而受到理论家的偏爱，但只能对相当少的体系完美准确地使用。球代表一种“理想”形状，我们常常根据与球的偏离来讨论其他形状。如同在第一章所讨论的，第二种最简单的质点几何体是旋转椭球体。这些质点的椭圆度用其轴比 a/b 表示。当轴比等于1时，质点即为球。

分散体质点的形状由球变成椭球，使得粘度理论复杂化。因为这些质点是不对称的，故必须考虑到它们在流线中采取择优取向的可能性。我们只考虑质点非常之小的情形，以致布朗运动引起的无规化取向远超过随流线方向取向的趋势。应该明白，有这种转动运动存在时（消耗更多的能量）的粘度比质点沒有转动而沿流线排列时要来得大。对长椭球体分散体的粘度，R. Simha推导出下面的公式：

$$[\eta]=\frac{14}{15}+\frac{(a/b)^2}{15(\ln 2a/b-\lambda)}+\frac{(a/b)^2}{5(\ln 2a/b-\lambda+1)} \quad (86)$$

式中的λ对于椭球体是1.5，对于圆柱棒体是1.8。

假定对 Einstein 值的偏离完全是由椭圆性引起的，那末利用 Simha 公式（或者对非球形质点所导出的其他理论结果）从$[\eta]$的实验值可以得出轴比的数值。例如，图2.13中$d=38$微米的样品如是未溶剂化质点，根据式（86）其轴比约是5.0。

根据图2.15$[\eta]$等值线在水化度零线上的截距，可以估算各种轴比值的扁椭球体和长椭球体的特性粘度。

但是图2.15的主要价值，是使我们能求出溶剂化与椭圆度对蛋白质溶液特性粘度的综合效应。例如，标有$[\eta]=8.0$的等值线与下列各可能性相符：

1. 水化程度约为1.6克 H_2O/克蛋白质的球形质点$(a/b=1)$。
2. 轴比约为7的未水化的长椭球体。
3. $a/b=0.1$的未水化的扁椭球体。
4. 坐标在$[\eta]=8.0$等值线上的任何一对a/b-水化值。

图2.16画出的是烟草斑纹病毒（TMV）质点的几种不同制品的粘度数据。TMV 质点的形状为圆柱形，图中的三条线对应于长度-直径比不同的三个级分。在这种情形下，即使处于无限稀释的极限，显然也不会趋近式（65），因为 Einstein 公式是球体的极限定律，它不适用于椭球体。但是，正如可以预料的那样，随着轴比的增加，对 Einstein 理论的偏离变得更为显著。图2.16中的直线是根据 Simha 公式画出的，曲线上标着所用的轴比值。这些数值与直接从 TMV 质点的电镜相片得到的相当吻合。

总之，我们已经看到：用特性粘度作为工作变量，可以在一定程度上消除掉浓度和多分散性对粘度的影响，因为在无限稀释时这些影响都不再存在。但溶剂化与不对称性的影响既不能消除，单独用测粘法也不能将二者分开。图2.15表明：对于测得的任何一个特性粘度值，椭圆度与溶剂化相组合，有一个值域符合

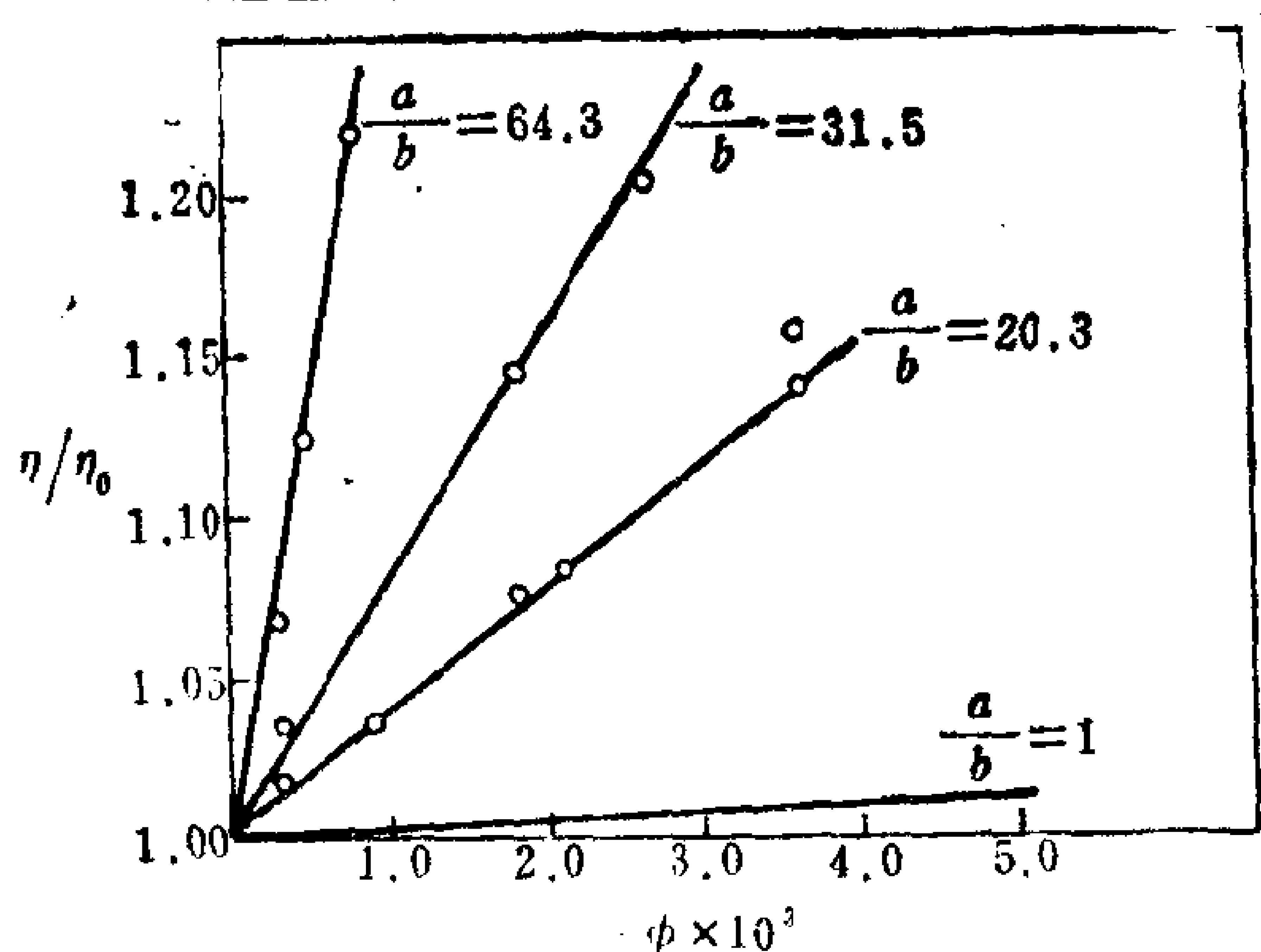


图2.16 不同轴比（a/b）的 TMV 质点的相对粘度实验值与体积分数的关系图。图中直线是按式(86)画得的。[引自 M.A.Lauffer, *J. Am. Chem. Soc.* 66:1188 (1944)。]

异数据。此外，随着特性粘度在 2.5 以上增大，这种可能的值域也在扩大。只有靠独立来源的另外的数据才能分开求算这些因子。在胶体化学的很多实验里这种情况很普遍，因此我们必须探求对体系作另外的鉴定。一般说来，只有一种模型能成功地解释对同一体系所做的两类完全不同的测量结果。

§ 2.13 Staudinger 公式

在前几节，我们把注意力集中在$[\eta]$偏离 Einstein 值 2.5 的主要原因上：多分散性、溶剂化和椭圆度。这些只是实际上已经研究过的对原始理论的一些修正或改进。对其他几何形状的质点也曾作过研究，其中很重要的一种是无规线团。在第三章我们要详细讨论这种几何体，现在作以下介绍也就够了。

大分子常常有足够的柔性呈现出如 § 1.6 所说的种种构型。我们迄今讨论过的蛋白质分子在这方面是个例外，因为二硫键和氢键使蛋白质分子具有相当确定的形状。另一方面，合成高分子

却可以很好地用统计语言描述成无规线团。

经常用一串珠子作为模型来描述溶液中高分子量聚合物分子的长链。这样一串珠具有的柔性使之能呈现很多构型，这种情况使它作为粘度理论的模型在处理上带来困难。我们不去全面评述为解决这一问题所作过的努力，而是满足于粗略地观察两种极端构型，接着以一种经验方法来处理这些体系的粘度。

把聚合物分子描写成一串珠子使我们容易想象两种极端的构型。一种是链多少是伸展的，以致流动的溶剂掠过线上的每颗珠子，这时我们称链是自由排液的；另一种极端是不排液的链，这种情况是链缠绕成一个紧密的乱团。虽然肯定会有一些溶剂包藏在线团里，但我们把整个线团当作是流体力学单元。关于自由排液的或不排液的质点对溶液粘度的影响，对之做出预测并不太难。多数实际分子是部分排液的，故这两种极端应当勾画出可能的范围。

假设我们用单位体积分散体中物质的克数表示 c。根据表2.2，$\phi=(\bar{V}_2/M_2)c$ 或 c 乘以分散相的偏比容 $\bar{V}_{s,p}$。$\bar{V}_{s,p}$ 等于在所研究的浓度下每克物质占有的体积。按照式(67)，则

$$[\eta]=2.5\bar{V}_{s,p} \tag{87}$$

现在我们来考虑 $\bar{V}_{s,p}$ 的两个极端值，因为对于(a)自由排液链和(b)不排液链，可以想象出这一数值。

先考虑自由排液的情形。作为一个整体，分子的偏比容应当是珠子的数目乘上每个珠子的比容。整个链的重量除以每颗珠子的重量等于链中的珠子数，而密度的倒数等于珠子的比容。如果单颗珠子的重量和密度是常数，我们看到 $\bar{V}_{s,p}$，进而[η]将和链的重量或者这样一个链状分子的分子量 M 成正比：

$$[\eta]\propto M \tag{88}$$

另一方面，对于不排液分子我们用线团的重量除其体积，求出分子作为一个整体时的 $\bar{V}_{s,p}$。若线团近似球形，其体积应与 R^3 成正比。如同我们在下章将看到的[式(3.76)]，对于这种线团，R

与 $M^{1/2}$ 成正比。因此，线团的体积与 $M^{3/2}$ 成正比，$\bar{V}_s$ 与 $M^{1/2}$ 成正比，特性粘度则与 $M^{1/2}$ 成正比：

$$[\eta] \propto M^{1/2} \tag{89}$$

下面的二参数公式称作 Staudinger(1953年诺贝尔奖金获得者)公式，式(88)与(89)则是它的两种特殊情形：

$$[\eta] = kM^a \tag{90}$$

可以预料：对于自由排液链，上式中的 $a=1$；对于无规线团分子，$a=1/2$。

实际上，k 和 a 都可看作是由实验求出的量。当然，k 和 a 的数值也提供关于聚合物分子与溶剂分子间相互作用程度的某些情报。但最重要的是，这一关系式可以用来测定聚合物的分子量。这个方法需要校准，即测定分子量已知的样品的特性粘度，求出式(90)中的参数 a 和 k。这两个量非常近似于和分子量无关，不过它们随连续相与分散相的本性及温度而变。对于指定的体系，一旦知道了 a 和 k 这两个参数，Staudinger 公式提供一种比较简易而又广泛使用的方法，以求出长链分子的分子量。

表2.3对与 a 的两个极端值相对应的两种聚合物进行了比较。为了说明问题，每种聚合物样品的分子量皆为 10^5，以计算其特性粘度。三醋酸纤维素的特性粘度约比聚异丁烯大八倍，虽然二者的分子量一样。现在的情形虽然与推导 Einstein 公式所用的模型

表2.3 k 与 a 值都相差很大的两种聚合物-溶剂体系特性粘度之比较

聚合物：	三醋酸纤维素	聚异丁烯
溶剂：	丙酮	苯
温度(°C)：	25	24(=Θ)
a：	0.90	0.50
k(dl/g)	8.97×10^{-5}	107×10^{-5}
分子量(g/mole)	10^5	10^5
$[\eta]$(dl/g)	2.84	0.34
$[\eta]/M^{1/2}$(dl mole$^{1/2}$g$^{-3/2}$)：	——	1.08×10^{-3}

相差很远，但仍可看出粘度对质点占的体积特别敏感。

表 2.3 所示结果与有关聚合物的本性完全一致。例如，在三醋酸纤维素里单个"珠子"是带有三个大的醋酸根侧位基团的六元环，这样一种单元应该是内在刚性的；而且因为有侧位基团，各个单元在彼此相对转动方面大概会严重受阻。因此可以预料：这种分子在溶液中是以相当伸展的形式存在，其粘度行为近似于自由排液模型($a=1$)。对于聚异丁烯-苯体系，24℃相当于所谓的 Θ 溫度，在此 Θ 溫度下分子量为无限大的聚合物体系会发生相分离。在相分离的边缘，分子紧紧地缠卷起来，故可以应用不排液模型。事实上，在 Θ 溫度下(随体系不同而变化很大)对许多聚合物-溶剂体系的检查表明，比值$[\eta]/M^{1/2}$的平均值约为1.2×10^{-3} dl mole$^{1/2}$g$^{-3/2}$(±75%)。表2.3表明聚异丁烯-苯体系与此值是相符的。

作为测定分子量的一种方法，Staudinger 公式基本上是一种比较法，有赖于事先知道校正样品的分子量。在下面几章我们将考察三种不同的实验技术：沉降、渗透和光散射，利用这些方法可以测定胶体的分子量。其中每一个方法除了分子量以外，还揭示关于分散质点的其他情报，但下面三章中的大部分讨论是关于分子量的测定。

习　题

1. Gillespie 和 Wiley 用锥板式粘度计测量石英与交联的聚苯乙烯在邻苯二甲酸二辛酯中分散体的 F/A 随 dv/dx 的变化关系。当两种固体的体积分数为0.35时，得到如下结果（见下页）。利用这些数据确定这两种分散体的 η(如是牛顿体）或屈伏值(若是非牛顿体)。这些结果与聚苯乙烯质点的轴比更接近于 1 和质点大小分布比石英窄的事实一致吗？试解释之。

石英	$F/A \times 10^3$ (dyne/cm^2)	2.2	1.4	1.0	0.60	0.25
	dv/dx(s^{-1})	500	325	235	125	60
聚苯乙烯	$F/A \times 10^3$ (dyne/cm^2)	1.6	0.80	0.55	0.25	
	dv/dx(s^{-1})	500	235	160	100	

2. 某聚甲基丙烯酸丁酯水胶乳($\bar{r}=200$ Å)在$\phi=0.25$时粘度为50500cP(厘泊);若每克聚合物加入1.71×10^{-5} mole*NaCl,则在同样切速下粘度为36.7cP。若这些带电质点为一层溶于溶液中的离子所包围,那末关于此离子层的厚度对连续相中电解质含量的依赖关系,你能得出什么结论?
3. 在90%甲醇和10%水的溶液里研究乙烯吡啶和丙烯酸的共聚物(在聚合物中的摩尔百分数分别为62%和38%),测定增比粘度随加入NaOH与HCl的变化,得到以下结果:

η_{sp}	0.1	0.25	0.28	0.24	0.21	0.21	0.20
每克聚合物加的毫克当量数(meq)	0	2 (HCl)	4 (HCl)	6 (HCl)	2 (NaOH)	4 (NaOH)	6 (NaOH)

根据酸和碱对聚合物链构型的明显影响,讨论这些结果。注意你的解释一定要和此共聚物的化学本性相符。
4. 某一多分散的球分散体,当体积分数约为0.31时,相对粘度为2.6左右。比较此结果与式(70)的预期结果。
5. 交联的聚甲基丙烯酸甲酯球在苯中的粘度经测量是:

ϕ	0.050	0.035	0.028	0.019	0.014	0.010
η/η_0	2.15	1.61	1.41	1.19	1.18	1.12

* 原文误为克,现据原始文献订正——译者注。

计算这些球的[η]。此结果中有没有聚合物质点可能被溶剂溶胀的证据？试解释之。

6. 两种不同直径的、均一的交联聚苯乙烯球在苯甲醇中的粘度(30℃)是：

$d=0.382(\mu m)$	ϕ	0.013	0.030	0.059	0.075
	η_{sp}	0.036	0.086	0.178	0.233
$d=0.433(\mu m)$	ϕ	0.02	0.04	0.08	
	η_{sp}	0.056	0.116	0.251	

试求出每种球形质点的特性粘度，并根据 Einstein 关于 [η] 应与质点尺寸无关的预言讨论此结果。对于线型聚苯乙烯，苯甲醇只是中等良溶剂，这一事实与在[η]的实验值和理论值之间观察到存在偏差一致吗？试解释之。

7. 用以下数据求出25℃时醋酸纤维在丙酮中的Staudinger常数 a 与 k：

M_n	c(g/dl)	η_{sp}(dl/g)
130,000	0.094	0.289
	0.273	0.99
	0.546	2.77
86,000	0.114	0.286
	0.351	1.10
	0.703	3.12
76,000	0.118	0.247
	0.353	0.89
	0.775	2.70
61,000	0.138	0.239
	0.275	0.52
	0.428	0.88
48,000	0.152	0.209
	0.303	0.45
	0.684	1.23

8. 利用习题 6 的数据和交联聚苯乙烯球在象苯与 CCl_4 这样一些溶剂中（它们是线型聚苯乙烯的良溶剂）的特性粘度在5.8到7.5范围内这一事实，对下述主张提出你的批评或辨护意见："交联聚苯乙烯球由于吸入溶剂而溶胀，连续相对未交联的聚合物的溶解性能越好，这种溶胀作用就越厉害。"

9. 不同分子量的硝化纤维级分溶在丙酮里，在25℃测得特性粘度如下：

$M\times10^{-3}$ (g/mole)	77	89	273	360	400	640	846	1550	2510	2640
$[\eta]$(dl/g)	1.23	1.45	3.54	5.50	6.50	10.6	14.9	30.3	31.0	36.3

用这些数据求出此体系的 Staudinger 公式常数 k 和 a 。

10. 测量硝化纤维丙酮溶液的相对粘度并外延至零切速，得到：

η/η_0	1.45	1.53	1.67	1.89	2.31	3.41
c(g/dl)	0.0151	0.0176	0.0212	0.0264	0.0352	0.0528

用这些数据求出聚合物的特性粘度，再利用题 9 中的 k 和 a 值，由$[\eta]$值算出分子量。

11. 对某些聚苯乙烯高分子量级分的特性粘度值，曾报导如下：

$\overline{M}\times10^{-6}$ (g/mole)	$[\eta]$ (dl/g)	
43.8 27.4	5.5 4.4	35.4°C于环已烷中
43.5 26.8	67.7 36.5	40°C 于苯中

用这些数据求出 Staudinger 公式的常数。已知35.4℃是聚苯乙烯在环已烷中的 Flory(θ)温度，而在 40℃ 时苯是聚苯乙烯的良溶剂，你得到的结果与这一事实符合吗?

12. 在25℃研究尼龙-66在 90% 甲酸溶液中的溶液，对于两种不同分子量的级分，得到以下结果：

c(g/dl)	0.744	0.527	0.368	0.164
η_{sp}/c(dl/g)	0.485	0.477	0.478	0.450

c(g/dl)	0.742	0.640	0.537	0.436	0.332	0.225	0.132	0.058
η_{sp}/c(dl/g)	0.897	0.892	0.886	0.876	0.864	0.847	0.805	0.778

计算这两种聚合物的特性粘度。已知此体系的Staudinger常数是$a=0.72$，$k=11\times10^{-4}$dl/g；计算这两种尼龙级分的分子量。

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题1： T.Gillespie and R. Wiley, *J.Phys.Chem*.66:1077(1962).

题2： J.G.Brodnyan and E. L. Kelley, *J.Colloid Sci*.19:488(1964).

题3： T.Alfrey, Jr., and H.Morawitz, *J.Am. Chem.Soc*.74:436(1952).

题4： H.Eilers, *Kolloid Z*.97:313(1941).

题5： A.Kose and S.Hachisu, *J.Colloid Interface Sci*.46:460(1974).

题6： Y.S.Papir and I.M.Krieger, *J.Colloid Interface Sci*.34:126(1970).

题7： A.M.Sookne and M.Harris, *Ind.Eng.Chem*.37:475(1945).

题9： A.M.Holtzer, H.Benoit, and P. Doty, *J.Phys.Chem*.58: 624(1954).

题10： A.M.Holtzer, H.Benoit, and P.Doty, *J.Phys.Chem*.58:624(1954).

题11： D.McIntyre, L.J.Fetlers, and E.Slagowski, *Science* 176:1041(1972).

题12： G.B.Taylor, *J.Am.Chem.Soc*.69:635(1947).

参 考 文 献

[1] R.B.Bird, W.E.Stewart, and E.N.Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960.

[2] E.J.Cohn and J.T.Edsall, *Proteins, Amino Acids and Peptides*,ACS Monograph, Hafner, New York, 1965.

[3] A.Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Dover, New York, 1956.

[4] H.L.Frisch and R. Simha, "The Viscosity of Colloidal Suspensions and Macromolecular Solutions," in *Rheology*, Vol.1 (F.R.Eirich,ed), Academic Press, New York, 1956.

[5] J.J.Hermans, *Flow Properties of Disperse Systems*, Norsh-Holland Publ., Amsterdam, 1953.

[6] H. Lamb, *Hydrodynamics*, Dover, New York, 1945.

第三章 沉降与扩散及其平衡

§3.1 引 言

在这一章，我们将先是分别，而后再合起来考察沉降与扩散对胶体大小范围质点的作用。在重力影响下发生沉降；在离心机中沉降要快得多。重力沉降与离心沉降都将在本章中讨论。了解沉降速度的一个关键关系式是Stokes定律，这是由前一章的讨论得出的一个流体力学关系式。我们在第十章讨论絮凝动力学和第十一章讨论电动现象时，Stokes定律将再度出现。

我们对扩散的分析要用到统计论证，其中有一些可能在分子运动理论中见到过。讨论扩散时，我们把重点放在扩散系数上。对扩散系数的定义，实验上有Fick定律，理论上有Einstein导出的两个公式。和Einstein粘度公式一样，扩散公式也是非常简单的结果。不同的是，两个扩散公式的推导都不太难。

我们凭直觉可以想到，大的质点比小质点沉降快而扩散慢。因此，对各种尺寸的质点而言：沉降与扩散作用的数值大小可以相差很大，但质点大小确有某个范围，届时沉降与扩散作用可以相比拟，二者之间建立平衡。对于沉降与扩散间的这种平衡，已经用超离心机法做了广泛的研究。因为所研究的质点中很多是生物学的重要物质，故本章中我们常以蛋白质分子为例。

无论是单独讨论沉降或是与扩散一起讨论，重点都是测定分散质点的质量或分子量。

§3.2 沉降与质量-阻力因子比

为了解沉降如何发生，设有一体积为V、密度为ρ_2的质点

浸在密度为ρ_1的流体中，并考虑质点所受之重力。图3.1(a)所示是球形质点的情况，但我们的讨论与质点的实际形状无关。由于重力，质点受到一向下的力F_g，并取为正值。同时，有一向上的浮力F_b，二力之差即为净力，使质点作加速运动：

$$F_{净} = F_g - F_b = V(\rho_2 - \rho_1)g \qquad (1)$$

若$\rho_2 > \rho_1$，则此力将质点往下拉，即质点沉降。反之，若$\rho_1 > \rho_2$，则质点朝上运动，这叫作"分层"。随着质点速度之增加，对抗其运动的粘性力也增大。如图3.1(b)所示，粘性力很快就和产生运动的推动力相等。一俟质点的诸作用力相平衡，它就不再作加速运动，达到一个定常态速度。可以证明，在定常状态且速度低时，阻力与定常态速度v成正比：

$$F_v = fv \qquad (2)$$

比例常数称为阻力因子。在下节我们将对球形质点验证式(2)，但式(2)本身与质点的几何形状无关。沉降时定常态速度为正，分层时则为负。

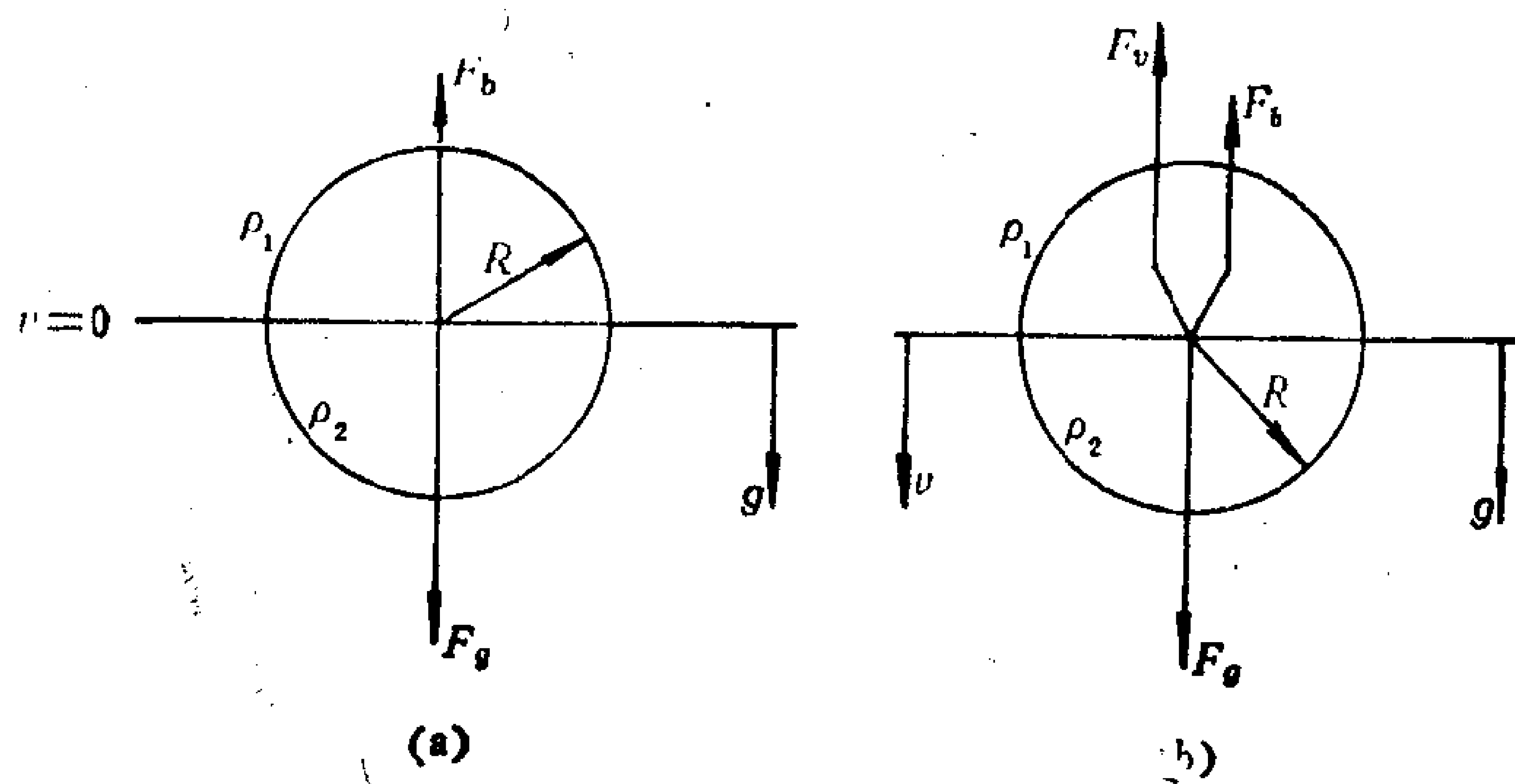


图3.1 作用在球形质点上的力

(a)只有重力；(b)重力与介质的粘性力($\rho_2 > \rho_1$)。

在定常状态时净重力*与粘性力相等，故式(1)与式(2)相

* 指重力减去浮力后剩下的力——译者注。

等，得

$$V(\rho_2-\rho_1)g = fv \tag{3}$$

定常态很快就达到，所以沉降质点在差不多整个沉降中的速度都可用式(3)表示。式(3)亦可写成

$$m\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)g = fv \tag{4}$$

此式有以下几个特点：

1. 与质点形状无关。
2. 假定纯组分的体相密度对沉降单元亦适用(即无溶剂化)。
3. 在已知 m/f 时，可以求出 v。
4. 在已知 v 时，可以求出 m/f。

对有些体系，质点的定常态沉降速度是一个可自实验测得的量，故上述第四条概括了我们对沉降的主要兴趣所在。

遗憾的是，对于未指定质点几何形状的一般情形，由沉降速度得到的不是 m，而是 m/f。这和 J.J.Thomson 测定电子荷质比的经典实验的结果相似。现在需要的是有一种方法，它能独立地求出比值中两个量中的一个。有了这个数据，再加上比值，就可以求出质点的质量和阻力因子。一般来说，欲求出表征分散质点的这两个参数的数值，需要做两种实验。克服此困难有两种方法：

1. 假设质点为球形，则可以从理论上算出阻力因子，从而自式(4)中消掉它。我们将在§3.3中讨论球形质点的阻力因子。
2. 做实验，由测得量求出 f。在本章后面将会看到，扩散实验很适合这种目的。

在讨论由沉降公式中消去 f 的这两种方法之前，还应该考虑应用式(4)本身存在的问题。前已指出，式(4)用的是纯组分的体相密度。如果连续相与体相完全不相互作用，这一点是成立的。但我们已屡次看到，这样一种假定是行不通的。例如，我们在第一章讨论絮块和第二章讨论溶剂化时，沉降单元的密度都是介

于两个纯组分之间。

式（3）表明：质点与介质间密度差越大，沉降速度就越大。只要沉降单元的密度向溶剂靠近，则沉降速度变慢。但当观察者不明其原因时，根据式（4），速度越小似应表示质点的 m/f 越小。由于胶体物质的实际质量不受溶剂化影响，把沉降速度的减慢归因于阻力因子的增大更为恰当。我们用 f_0 表示未溶剂化质点的阻力因子，用 f 表示溶剂化质点的阻力因子。因为溶剂化质点的沉降速度来得低，显然 f/f_0 大于1。因此，对于两个在其他方面完全相同的质点，溶剂化较甚者，其沉降速度小、f/f_0 较大。再者，若要联合沉降与扩散实验以得出正确的质点质量，则扩散实验中的动力单元应和沉降实验的一样。情况确是如此。

直到现在，阻力因子只是一个来历不明的比例因子。我们不想就一般情形推导式（2），但在下一节我们将对 G.G.Stokes 的一个重要结果——未溶剂化球的阻力因子，介绍其推导要点。

§3.3 Stokes 公式

讨论 Stokes 公式时，我们首先假设质点不动，流体以速度 v_z 沿 $+z$ 方向流动。因为实际涉及的是质点与流体间的相对速度，故这种情形与质点通过静止的流体沿 $-z$ 方向运动是一样的。后一情形讲的是球的沉降，亦即我们主要关心的；但前一情形更符合第二章的数学模型。

这一推导的假设，在很多方面与前章中 Einstein 讨论问题的假设类似。在推导 Stokes 公式与 Einstein 公式时，我们都规定流体的密度与粘度为恒值，流体处于慢速的定常状态，以层流流过球形质点。我们仍考察很稀的体系，其质点可看作彼此无关。但在别的方面，这两个推导很不相同。在前一章，我们关心的是计算整个体系的粘度，包括连续相与分散相都在内。在本章的推导里，体系只由连续相构成，球之被考虑只是由于它规定体系的边界。在 Einstein 推导里，我们寻求一个与流速无关的结果。在本

推导里，我们明确地要找出粘性力对流速的依赖关系。两个推导的最后结果有一个重要区别：根据 Einstein 公式，球分散体的粘度与质点的半径无关；而按照 Stokes 公式，作用在球上的力与其半径成正比。

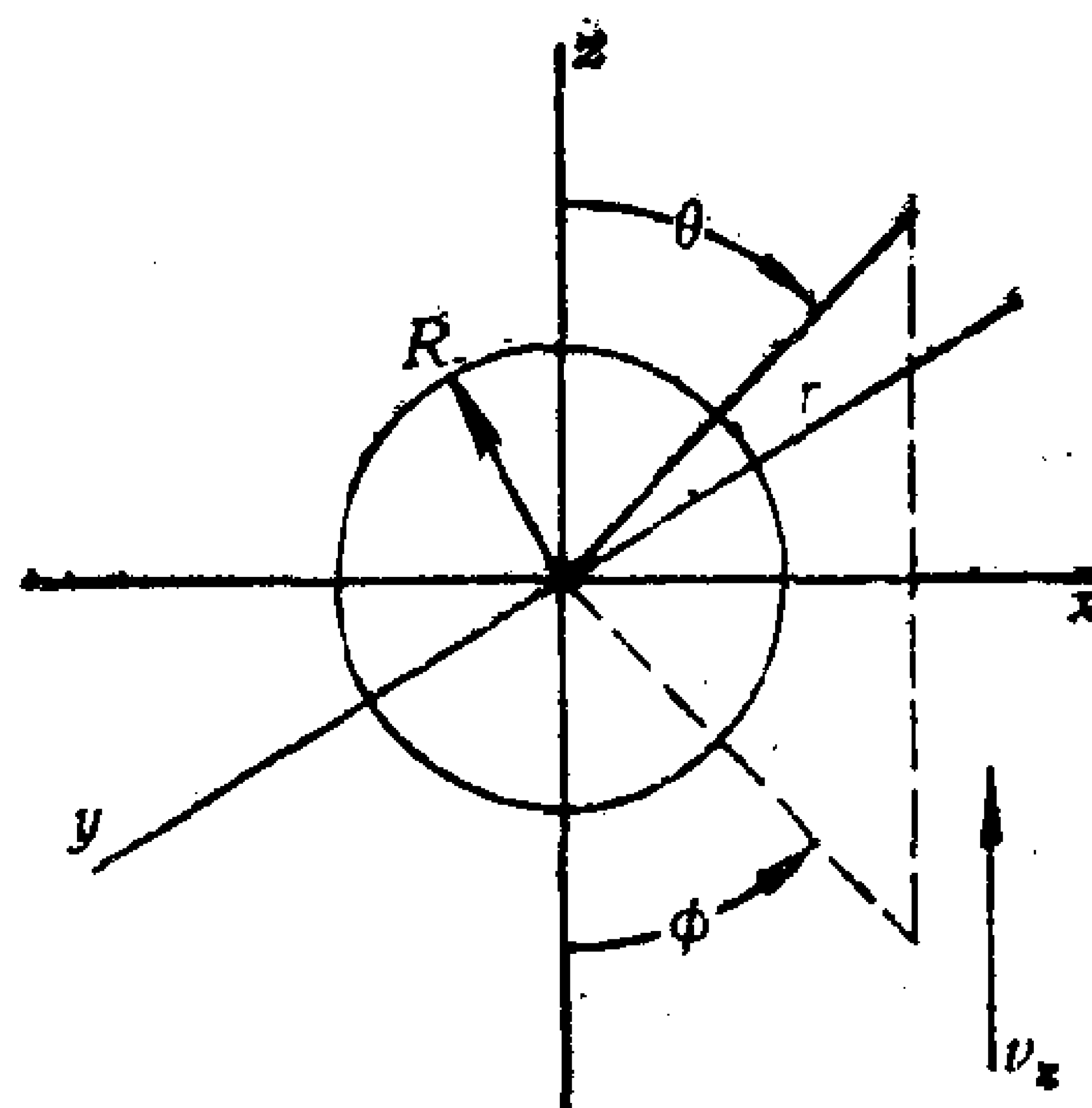


图3.2 液体以 v_z 流过半径 R 的球时，坐标的确定。

我们仍从连续方程与运动方程[式(2.8)以及式(2.23)]出发。因为球表面代表一个重要的边界，我们以球心为原点建立球面坐标系，如图3.2所示。因为流体朝 $+z$ 方向流动，显然质点周围的流线应对 z 轴对称。因此，此问题与§2.6中对柱形对称的粘度计的分析相似，即 v_z 与 ϕ 无关。

现在我们来考虑此问题中必须满足的边界条件。首先，球表面处没有滑动，这意味着在 $r=R$ 处速度的所有分量皆等于零。其次，球的存在造成的扰动应随距离而减弱，具体地说：当 $r\to\infty$ 时，p 和 v_z 应是不受扰动时之值。Stokes 在1850年导出了一个叫作流动函数的公式，解决了这个问题。此公式描述一流体质点通过静止球的轨迹，由此得出压强与速度的下述表示式：

$$v_r = v_z\left[1-\frac{3}{2}\frac{R}{r}+\frac{1}{2}\left(\frac{R}{r}\right)^2\right]\cos\theta \qquad (5)$$

$$v_\theta = -v_z\left[1-\frac{3}{4}\frac{R}{r}-\frac{1}{4}\left(\frac{R}{r}\right)^3\right]\sin\theta \qquad (6)^*$$

$$p = -\frac{3}{2}\eta\frac{v_z}{R}\left(\frac{R}{r}\right)^2\cos\theta-\rho gz+\text{常数} \qquad (7)$$

* 原文此式 v_z 误为 v_2——译者注。

重要的是要记住，这些式子只不过是球面坐标里连续方程与运动方程的解。这些方程满足问题的边界条件。例如，在与 z 轴垂直的平面内的某个位置上，$\theta=90°$，$\cos\theta=0$，$\sin\theta=1$。因为 $r\to\infty$ 时，$R/r\to 0$；所以在远离质点的水平面上，$v_\theta\to -v_z, v_r\to 0$，且 $p\to$ 常数。

推导 Stokes 定律的下一步，是用式(2.52)求出体系中能量吸收速率。因为是在整个流体里积分，积分界限是从 $r=R$ 到 $r=\infty$，并对所有角度坐标积分。积分的详细步骤从略，最后得到表示能量吸收速率的下述式子：

$$\frac{DE}{Dt}=6\pi\eta v_z^2 R \tag{8}$$

质点施加的力 F 与流体速度之乘积也等于质点对流体作功的速率。此乘积与式(8)相等，则

$$Fv_z=6\pi\eta v_z^2 R \tag{9}$$

显然，质点作用在流体上的力是对抗流动。因此，若流体沿正向流动，球就以一负向力对抗流动。反之，若质点沿某一方向运动，则流体以反向力对抗其运动。此力用 Stokes 定律可表示为

$$F=6\pi\eta Rv \tag{10}$$

v 不再需要下标，只需记住 F 与 v 方向相反。

式(10)是式(2)的一般结果用于球形质点时的表示式。此结果有两点很重要：

1. 在小的定常态速度时，作用于质点上的粘性力与速度成正比。
2. 对于球形质点，阻力因子为

$$f=6\pi\eta R \tag{11}$$

刚才指出：对于球形质点的情形，可以从式(4)中消去阻力因子，从而单凭沉降数据就可求出一球形质点的质量。为了解具

体做法，我们回到式（3），用式(11)求出 f，并用$\frac{4}{3}\pi R^3$替代V。于是对球形质点，式（3）变成

$$\frac{4}{3}\pi R^3(\rho_2-\rho_1)g=6\pi\eta Rv \tag{12}$$

从式(12)可求出定常态沉降速度为

$$v=\frac{2}{9}\ \frac{R^2(\rho_2-\rho_1)g}{\eta} \tag{13}$$

并求出球形质点的半径为

$$R=\left[\frac{9\eta v}{2(\rho_2-\rho_1)g}\right]^{1/2} \tag{14}$$

因为是用于球形质点，亦可用式(14)计算质点的质量和阻力因子：

$$m=\rho_2\ \frac{4}{3}\pi R^3=\ \frac{4}{3}\pi\rho_2\left[\frac{9\eta v}{2(\rho_2-\rho_1)g}\right]^{3/2} \qquad (15)^*$$

和

$$f=6\pi\eta\left[\frac{9\eta v}{2(\rho_2-\rho_1)g}\right]^{1/2} \tag{16}$$

式(12)是个重要结果，因为它描述R、v、η和密度差$\Delta\rho$之间的关系。知道了其中的三个量，就可以求出另一个量。因此，式(12)可用来确定两相的密度差，或测定液体粘度(此即落球式粘度计的根据)。但在本章我们关心的是，用观测沉降性质的方法来鉴定胶体质点。因此，我们主要讨论和此种目的最有关系的式(14)和式(15)。

Stokes 定律及由它得出的公式只适用于球形质点。在前两章已经讲过，具有实际意义的体系，其分散单元往往不符合这种形状要求。有时索性直接将式(15)用于这些体系，而把按式(15)算出

* 原文此式幂数误为3/4——译者注。

的质量标作“等效球”的质量，以表示体系与模型不符。顾名思义，等效球是一个假想的质点，它与未溶剂化质点的密度相同，且以和实验体系相同的速度沉降。若实际沉降质点是未溶剂化的多面体，那么等效球是一个相当好的模型，等效球的质量可以相当接近质点的实际质量。若质点不对称或溶剂化，或二者都有，显然这种近似就差得多。用等效球的质量来表征分散质点至少有一个好处，即只需要实验观测体系的沉降速度。在后面几节我们将看到：即便对于做了辅助的扩散实验的体系，等效球的计算仍然有用。

假定实验中的实际沉降质点沒有溶剂化，但不是球而是轴比为 a/b 的椭球体，那么等效球是高估还是低估了这些质点的质量？为了定性地回答这一问题，我们来做如下的论证。我们在胶体化学里遇到的那种大小的小质点，由于布朗运动而不断地受到碰撞。这意味着：在沉降过程中，小的椭球质点在各种可能的取向上来回抖动。较大的质点可以沿流体力学上最有利的方向沉降，而小质点则在各种方向上翻腾。可以想象：每个这样翻腾着的质点的外表为一球面，其半径 $\overline{R}$ 当然要比同样质量球形质点的半径 R 大。$\overline{R}$ 与实际质点之大小的关系，将取决于质点的形状和对所有方向求平均所用的方法。对我们而言，只要知道这种质点的阻力因子，可按式(11)类推，写成

$$f = 6\pi\eta\overline{R} \tag{17}$$

就足够了。为了区分开一个眞实的球和一个翻腾椭球体的球面的阻力因子，我们对前者加上下标。因为 $\overline{R}>R$，因而 $f>f_0$。因此，我们在求等效球质量时用的阻力因子太小。因为我们低估了质点受到的粘性阻力，把沉降的椭球体当作球处理时，也就低估了它的质量。

我们已经得出结论：未溶剂化的椭球体的 f/f_0 大于 1。对于§3.2中溶剂化球的情形，也有类似的结论。因此，不论是溶剂化还是椭球度，都使质点的阻力因子比不存在这些效应时来得

大。我们用同一个比值 f/f_0 表示溶剂化与椭球度的效应，因为单单用沉降和扩散无法区分开这两种作用。事实上，在以下各种情况下由实验结果算出来的质量都要低 f/f_0 倍：

1. 对任何形状的溶剂化质点，用沉降与扩散实验进行分析时，仍用未溶剂化质点的密度。
2. 对未溶剂化的椭球体，用等效球的公式。

在§3.8中我们将介绍如何定量地利用这些事实。

鉴于等效球的质量本身就是一个重要概念，下面讨论怎样从实验数据求出它。

§3.4 重力下的沉降：实验

在讨论沉降实验时，我们先从重力引起的沉降开始，在下一节再考察离心作用。表3.1是根据式（13）对几个 $\Delta\rho/\eta$ 比值和一定范围的质点半径算出的沉降速度值。由表可清楚看出：适合于用重力沉降研究的质点大小范围很有限，具体范围取决于因子 $\Delta\rho/\eta$。虽然重力沉降只适用于尺寸为通常胶体范围上限的质点，此法仍有许多重要应用。这里我们只介绍其中的两种沉降实验方法。

表3.1 几个不同的 $\Delta\rho/\eta$ 值和 R 值（属于胶体大小范围）时的沉降速度[a]

	$\Delta\rho/\eta$ (g cm^{-3}P^{-1})		
R(cm)	34	100	476
10^{-4}	7.40×10^{-5}	2.18×10^{-4}	1.02×10^{-3}
10^{-5}	7.40×10^{-7}	2.18×10^{-6}	1.02×10^{-5}
10^{-6}	7.40×10^{-9}	2.18×10^{-8}	1.02×10^{-7}
10^{-7}	7.40×10^{-11}	2.18×10^{-10}	1.02×10^{-9}
质点（在20°C水中）	蛋白质	硫（$\rho>0$） 气泡（$\rho<0$）	AgI

a 沉降速度单位为cm/s。

如果质点很大，用肉眼或读数显微镜就能看见，则可直接测量其速度。但是，较小的质点问题很多。若分散体由大小均一的质点组成，则它们都以同一速度沉降，彼此的相对位置保持不变，直到沉至容器底部。这样，有沉降质点的区域与已经沒有沉降质点的区域之间有一个清晰的界线。即使单个质点可能看不见，如果质点的颜色或折射率与连续相差别较大，就可以看到这个分界线。分界线的速度就是质点的速度。倘若质点大小不一，就沒有这样的分界线。多分散体系里每个尺寸级分都以自己特有的速度沉降。所以在任一指定时刻，在液柱的一端，某些尺寸的级分可能已经沉降完全，但另一些级分则否。在明显含有沉降质点的区域与完全沒有沉降质点的区域之间的“分界区”将是个扩散区，在此扩散区内分散相浓度逐渐减小。由于沒有清晰的界面，必须想另外的办法测定沉降速度。因为体系是多分散，我们当然希望能得到尽可能多的关于质点大小分布的资料。下面的例子说明可以得到这种资料的方法。

设一天平盘位于分散体液面下某个适当位置上。当沉降发生时，沉降质点收集在天平盘上。通过在天平的另一盘上加砝码，或是记下校正过的挂盘细丝之位移，测出在不同时间 t 时盘上的物质总量 W。

图3.3(a)是此法用于粘土样品时得到的那类数据。显然在任一指定时间，物质的累积重量等于在这段实验时间里能够沉到盘上的所有质点的重量。这些质点来自两类：一是所有那些大得足以已下沉走过容器全长的质点；二是较小的质点虽然只能下沉走过容器全长的一部分，但其中一部分质点仍可落在盘上。在任何时候观测到的总重量都由这两部分构成。累积重量等于这两项贡献之和，故可写成

$$W = w + t\frac{dW}{dt} \tag{18}$$

式中，w 是在指定时间里已经下沉走过液柱全长的那些质点的重

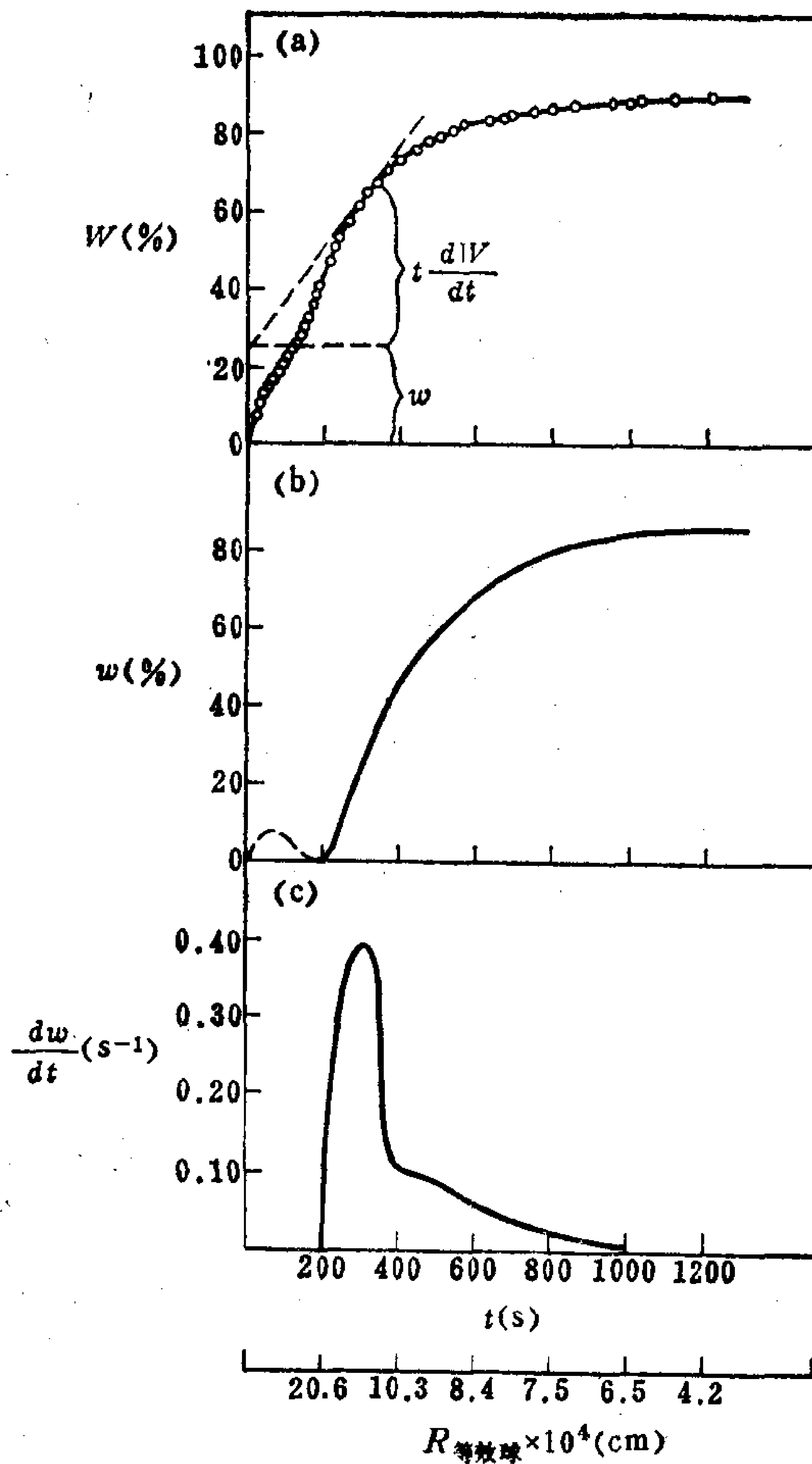


图3.3 粘土质点的沉降

(a)累积重量(%)-时间图；(b)超过某一尺寸的质点的累积重量(%)-时间图；(c)重量频率-时间(或等效球半径)图。〔引自 S.Oden, *Proc.Roy.Soc.Edinburgh* 36:219(1915).〕

量，tdW/dt代表在该时刻较小质点的累积贡献。dW/dt是累积曲线在某一点的斜率，因此它表示小于该时刻截止尺寸* 的质点的沉积速度，而大于此尺寸的质点这时都已沉完。此外，在整个时间 t 里，这些较小质点一直往盘上堆积，故其总重为 tdW/dt。图3.3(a)是用图解法说明式(18)的意义。此图表明：在不同时间画出切线，切线的截距就是w，实际上无需按式(18)再做计算。

然后以w对时间作图，得到的图表示在任一时间，比该时刻截止尺寸大的质点的重量贡献。图3.3(b)所示即是图3.3(a)数据的这种作图结果。它是所有大于截止尺寸的质点，亦即尺寸超过的质点的积分分布曲线。因为图3.3(b)是一条积分分布曲线，故其导数代表质点大小的分布函数。我们不知道累积曲线的数学表示式，故须采用图解微分法。

图3.3(c)表示图 3.3(b)图解微分的结果，也就是说，图 3.3(c)的纵坐标是图3.3(b)的斜率dw/dt。实际上这是原始数据第二次求微分：第一次是作图 3.3(b)，第二次是作图 3.3(c)。将式(18)微分并重新整理，也可看出 dw/dt 是原始数据的二阶导数

$$\frac{dw}{dt} = -t\frac{d^2W}{dt^2} \tag{19}$$

因为开口朝下的曲线[例如图 3.3(a)]的二阶导数为负值，故 dw/dt 为正值。

每作一次图解微分，准确度随之下降。因此要从累积沉降结果得到图3.3(c)那样的质点大小分布，原始数据必须很好。当实验时间很短与很长时，总重量几乎呈线性增加，这意味着在分布的两端根本不能准确确定二阶导数。尽管有这些局限性，图 3.3(c)仍清楚地表明：此分布在相当于沉降时间为300秒左右的质点

---

* 截止尺寸指的是：若液柱高度为H，两相密度差为$\Delta\rho$，介质粘度为η，则对应于每个沉降时间t有一相应的截止尺寸r_c $\left(r_c=\left[\frac{9\eta H}{2\Delta\rho g t}\right]^{1/2}\right)$。在此$t$时刻，$r \geqslant r_c$的的质点已经或刚好沉降完全，而$r<r_c$的质点只是部分沉降——译者注。

大小处，有一相当尖锐的峰值。

到目前为止，在分析图 3.3 时对沉降单元的形状未作任何假设。若想作进一步分析，可以利用式(14)将沉降时间变换成等效球的半径。但这就引入了一个假想的模型。在得到图 3.3 数据的实验里，液柱高为20厘米，$\Delta\rho$为2.17克/厘米^3，用这些数据将图3.3(c)中的沉降时间换成了图中所示的等效球半径。

这类分析不仅给出了最可几等效球半径，而且还说明质点大小的分布。前已指出：由于溶剂化或不对称性或是二者兼而有之，体系会偏离等效球模型，此时这个模型的代表性逐渐变差。

对于图 3.3 的体系，等效球模型很不理想，因为粘土质点一般是以片状分散的，这从图1.9(b)的电镜相片可以看出。

如果体系的质点大小不是连续分布，而是有几种间断的不同尺寸，将此法略加修改就特别便于分析质点大小的分布。在纯溶剂液柱顶上倒上一薄层这种分散体，不同大小的质点将以不同的速度穿过溶剂往下沉降。如果液柱足够长，在柱底收集的第一个级分将只包含最大的质点，后几个级分的质点尺寸逐渐变小。透明的溶剂本身就是不同大小质点的分离柱。液柱越长，这种方法的“分辨能力”越高，至少在某个最佳长度以下是如此。应该指出，这种情况与柱状色谱在形式上有些类似。

若液柱长得足以将不同大小的质点分开，此法直接给出w与时间的关系。对结果做的进一步分析完全和刚才讲过的方法相类似。因为本法只用一薄层分散体，每个级分中分散相的重量比较小，故需用很灵敏的分析技术来测定收集到的级分。

沉降实验应在恒温下进行，这不仅便于确定$\Delta\rho$和η，还可以将对流的干扰减至最小。任何一类扰动都将显著破坏质点由于沉降按照其大小的分离作用。天平法的一个固有困难是：天平盘下面的液体比盘上面的分散液来得轻，因此有纯溶剂倒流的倾向，这会对质点大小分析引入误差。

方才讨论的只是许多方法之中的两种，这些方法提供的基本

上都是同类资料。一般说，任何一种测量如能得出：(a)在液面下固定深度地方，在不同时刻的悬浮物数量；或(b)在任一时刻，在不同深度处的物质数量，就可以用来说明质点大小分布。压力、密度、吸光率就是按这种方式作过分析的另外一些测量手段。这些方法的基本局限是：能用重力沉降研究的质点大小范围很窄。因此，下面我们转入讨论离心法，特别是超离心机，它可以扩大沉降测量的应用范围。

§3.5 离心场中的沉降

一个以角速度ω(弧度/秒)作半径为R的圆周运动的质点，其径向加速度等于ω^2R，这是在初等物理里就已熟知的事实。因为每圈有2π个弧度，所以ω等于每秒转的圈数(rps)乘以2π或是每分钟转的圈数(rpm)乘以$2\pi/60$。靠离心作用产生比重力加速度大许多倍的加速度并不很难。事实上，惯用的做法是用标准重力加速度的某个倍数，或多少g来表示离心机所达到的径向加速度，而$1g$约为980厘米/秒^2。

在超离心机里，离心池以很高的速度在水平位置转动。我们很快就将看到：在这种仪器里很容易把重力加速度增加10^5倍，从而用沉降法可以研究的质点大小也减小10^5倍。超离心机已广泛用于鉴定胶体物质，尤其是蛋白质、核酸、病毒等这些生物物质。

鉴于超离心机非常重要，对之做些详细介绍看来是恰当的。所介绍的具体设备是Beckman分析超离心机，E型(Beckman仪器有限公司，Palo Alto，California)。虽然其他型号在细节上有所不同，但所有超离心机的基本特点都一样。在铝或钛转子里装有沉降池，实际的沉降作用在此池内进行。池呈扇形，其侧壁沿径向线朝圆心会聚。池在沉降方向上的深度是1.4厘米。因为径向加速度与离转轴的距离成正比，故从池顶到池底加速度一直在

变。虽然在后面一节中还要明确讨论这一变化，目前我们只考虑在池的中点，即距转子中心 6.5 厘米处的平均加速度也就够了。表3.2列出的加速度是在不同rpm值时这个位置上的加速度值。

表3.2 Spinco E型超离心机在各种rpm转速时的角加速度[a]

RPM	加速度（cm/s^2）	加速度（g）
1×10^3	7.128×10^4	7.274×10^1
5×10^3	1.782×10^6	1.818×10^3
10×10^3	7.128×10^6	7.274×10^3
20×10^3	2.851×10^7	2.909×10^4
40×10^3	1.140×10^8	1.164×10^5
60×10^3	2.566×10^8	2.618×10^5

a 在 $R=6.5$cm 处测量。

超离心机的一个重要部分是在操作时能进行观测的光学系统。图3.4是这一系统的示意图。样品室刚好装入转子的孔里，其位置恰在光学系统的光路上。与光路垂直的池面对可见光和紫外光是可以透过的，所以化学分析的各种光学方法可用于测量沉降沿途上的物质分布。Schlieren折射法，干涉法和分光光度法都可以用于此种目的，当浓度很低时分光光度法特别有用。沉降质点的位置可以用上述任一种方法跟踪观测，并可用照相方法或图式记录器记录结果。

Schlieren光学系统是一种分析方法，它特别适合于观测一个化学分界面的位置随时间的变化。它是超离心机和电泳实验中使用的常规方法，对后一点我们将在第十一章中讲到。Schlieren光学系统产生一种效应，它与折射率随位置的变化方式有关，即与折射率梯度有关，而与折射率本身无关。因此，在沿沉降轴的所有位置上 Schlieren 效应都相同，只有折射率发生变化的部位除外。在这种区域，将产生一种与折射率梯度成正比的光学效应。这样，通过Schlieren光学系统，两层之间的分界面将呈现为在平

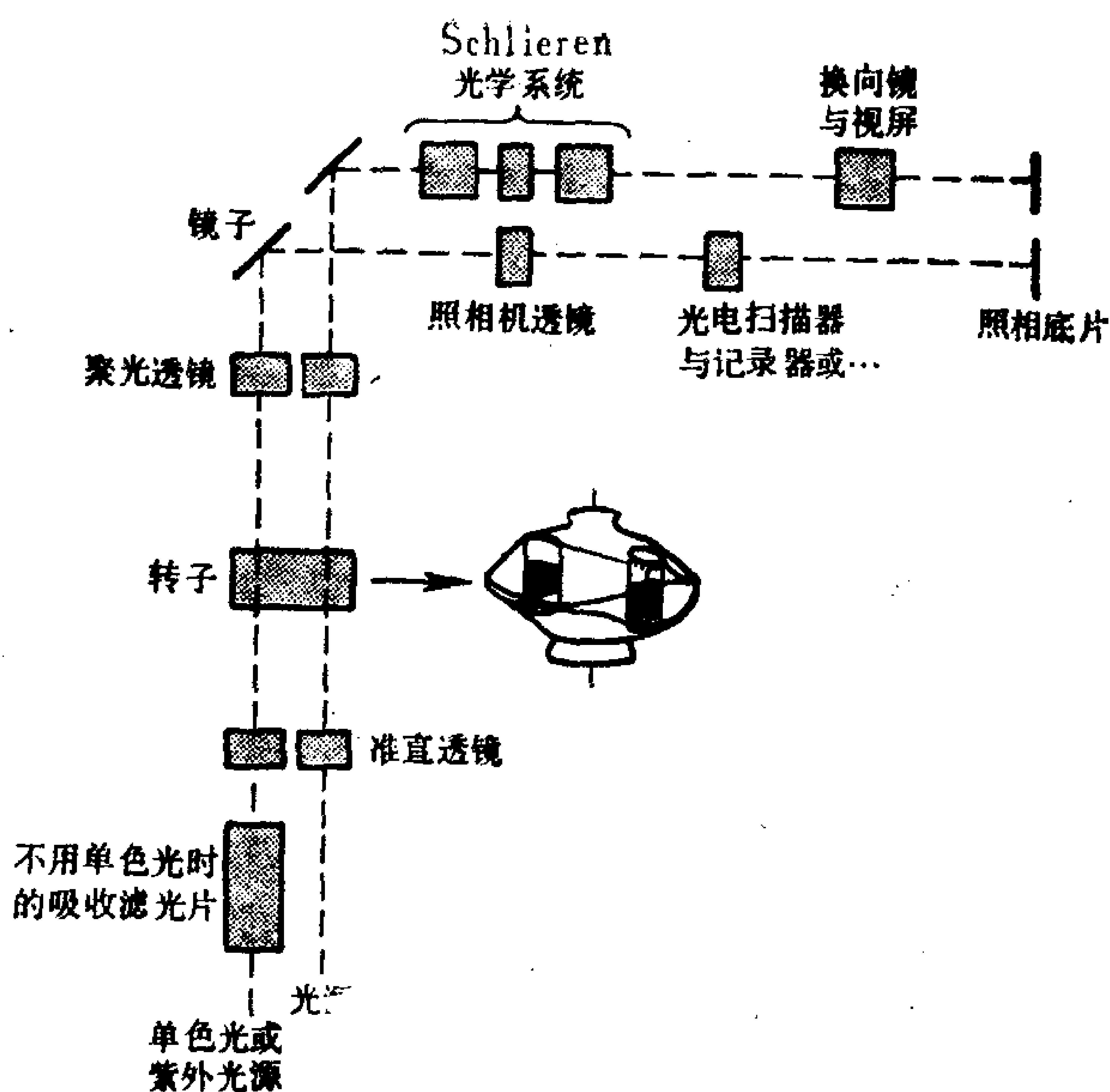


图3.4 Spinco E 型超离心机光学系统示意图

的基线上有一个尖峰，此峰随时间的位移代表界面的移动速度。同样，沉降质点构成的带将显示为一个宽的Schlieren峰，峰的宽度与速度也是带的宽度与速度的量度。在Schlieren光学系统里，采用一个光阑使那些由于折射梯度而偏离光路的光不能到达感光底板。用一个对角狭缝和一个圆柱透镜相组合产生出折射率梯度的像，这样的精巧装置可以在毛玻璃屏上产生相同效果，以供即时目测之用。在第五章我们将看到：当测量散射光强作为鉴定分散质点的方法时，也牵涉到折射率随浓度的变化。

常用的恒温与防震措施亦可用于超离心机。为克服空气阻力及伴随的摩擦热，转子在一个真空隔室中转动，此室可以在很广的温度范围内恒温。转子装在一个挠性传动轴上，这样可以大大降低对精确平衡的要求，后者是无震操作所必需的。最后有一点，转子装置封装在一个装甲钢室里以保安全，在那样的高速下

飞出的转子将是致命的。

§3.6 沉降系数

用沉降系数表示离心场中的沉降实验结果很方便。此量定义为

$$s=\frac{dR/dt}{\omega^2 R} \tag{20}$$

亦即它等于单位离心加速度下的沉降速度。在CGS制，上述比值的单位是厘米·秒$^{-1}$/厘米·秒$^{-2}$或秒。实用上，把数量10^{-13}s定义为1.0svedberg（符号S），以纪念离心机的发明者和使用的先躯者T.Svedberg(1926年诺贝尔奖金获得者)。沉降系数通常以此单位表示。如果测量出质点在沉降路程上的位置随时间的变化，将式(20)积分很容易求出沉降系数。积分的上下限是：在时间t_1时，组分的径向位置是R_1；t_2时是R_2。于是

$$\omega^2 s\int dt=\int\frac{dR}{R} \tag{21}$$

或

$$s=\frac{\ln R_2/R_1}{\omega^2(t_2-t_1)} \tag{22}$$

沉降系数与浓度有关，因此通常在几个不同的浓度下测量，再将结果外延至零浓度。

在定常态条件下，离心力与粘性阻力相等。因此，用$\omega^2 R$替代式(2)中的g，得到

$$m\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)\omega^2 R=f\,\frac{dR}{dt} \tag{23}$$

其中，f是沉降质点的阻力因子。式(23)与(20)可以合并成

$$\frac{m}{f}\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)=s \tag{24}$$

此式表明沉降系数与质量-阻力因子比成正比。如重力加速度下的沉降作用一样，欲进一步分析 m/f，需要由扩散实验独立测出阻力因子，或者是假定质点为球形，利用式(11)算出 f。这样，就可以从沉降系数的实验值得出等效球的质量、半径和阻力因子。若无辅助数据，单就沉降所能够说明的就是这些。

在本章的前几节里，我们把沉降视为仿佛是影响质点空间分布的唯一过程。如果真是如此，一切分散质点体系，甚至气体，最终都会沉降下来。实际上，温度差引起的对流使很多体系得到充分搅动。但即使在仔细恒温的实验室样品里，有另一种阻止小质点完全沉降的因素在起作用，此即扩散。扩散与沉降是两个相反的过程，因为前者促使物质分散开，而后者倾向于使物质朝一个地方会集。对于较小的质点，扩散更为重要。记住，气体的沉降可以忽略不计。对于大质点，扩散可以忽略。自然会有一个质点大小范围，在此范围内扩散与沉降两种效应相差不大。在后面几节我们将考察沉降与扩散的综合作用。现在先考察扩散现象本身。

§3.7 扩散与 Fick 定律

如果象重力这样的外力可以忽略不计，单个平衡相的成分在宏观上到处是均匀的。这意味着浓度或密度在整个相内是个恒值。应该指出，我们指的是对相的宏观描述。从分子水平来看，存在着偏离平均值的局部涨落现象，在第五章我们将看到，这种涨落对光散射很重要。但在目前，我们先只限于宏观描述。从根本上讲，在平衡时物质的均匀分布是由热力学第二定律决定的，因为当分子无序分布在它们所能占用的整个空间中时熵最大。如果由于某种原因出现了物质的不均匀分布，体系的质点将受到一个促使其均匀分布的力。例如，我们来考虑图 3.5(a)所示的情况，即两个不同浓度的溶液被一个假想的厚度为零的多孔塞所隔

开。这时，溶质将从高浓度一方向低浓度一方迁移，直到得到均匀的分布，即达到平衡为止。

现在我们定义下述几个量。设Q代表图3.5中流过横截面A的物质数量。数量Q/A的变化速率叫作穿过边界的溶质通量。也就是说，通量J定义为

$$J=\frac{d(Q/A)}{dt} \qquad (25)$$

因此，在时间间隔Δt内穿过截面A的物质数量为

$$Q=AJ\Delta t \qquad (26)$$

将物质穿过边界的通量与边界处浓度梯度相联系起来的表象公式即为Fick第一定律：

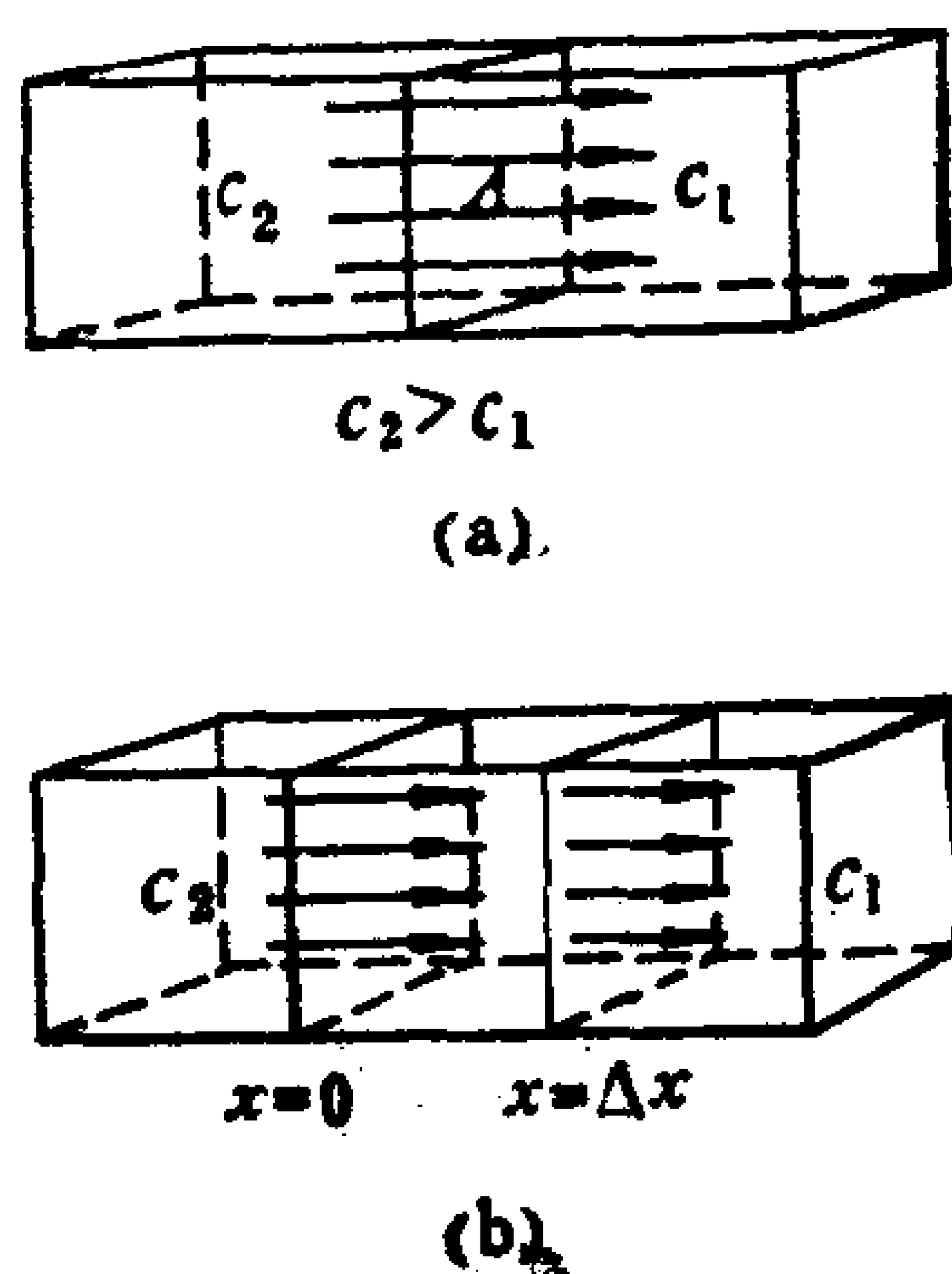


图3.5 两个不同浓度的溶液被一个多孔塞隔开的情形 (a) 塞厚度为零；(b) 厚度是Δx。箭头指示通量方向。

$$J=-D\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (27)^*$$

式中，D定义为溶质的扩散系数。假定J与c中对物质数量的计量用同一单位，则式(25)和(27)表明，D的CGS制单位是厘米^2/秒。

对式(27)与(2.1)有相似之处不应忽视。扩散系数是物质的通量与浓梯间的比例常数，而粘度系数是动量通量与速度梯度之间的比例常数。这两种现象连同热和电荷的传送，统称传送过程。

现在，若边界厚度不再是零，我们来考虑如图3.5(b)所示在横截面为A，厚度为Δx的区域内发生的浓度变化。在此区域内物质数量之变化，应等于进入和离开此区域的物质数量之差：

$$\Delta Q=Q_{进}-Q_{出}=(J_{进}-J_{出})A\Delta t \qquad (28)$$

* 原文此式右方漏掉负号。负号的意义是：物质通量的方向是从高浓度区迁向低浓区——译者注。

数量ΔQ也等于此区域的体积与其浓度变化之积：

$$\Delta Q = A\,\Delta x\,\Delta c \tag{29}$$

假定隔室各处的横截面大小一样，并假定浓度变化不大时D不变，于是令式(28)与(29)相等，并代入Fick第一定律[式(27)]，我们得到

$$D\frac{[(\partial c/\partial x)_{x=0}-(\partial c/\partial x)_{x=\Delta x}]}{\Delta x}=\frac{\Delta c}{\Delta t} \tag{30}$$

最后，若取Δx与Δt趋于零时式(30)之极限，则得

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{31}$$

这一结果称作Fick第二定律。亦应指出，这个结果在形式上与式(2.2)相似。在这个关系式中考虑的是体积元里质量累积的速率，而式(2.2)中涉及的是能量累积速率。注意在这两个关系式中扩散系数与粘度系数的相似作用以及这两种情形里梯度所起的作用。

式(31)是一个微分方程，它的解描述体系的浓度随时间和位置的变化关系。此解与问题的边界条件及参数D有关。这是实验测定扩散系数的基础。对于特别安排的实验的边界条件，可以解出式(31)。然后在仪器中测量出扩散物质的浓度随时间和位置的变化，找出与实验数据相符的理论浓度函数，即可求出所讨论的体系的扩散系数。对于具有简单边界条件的体系，我们将用一个统计模型求出式(31)的解，以免陷入微分方程的数学中去。这样做足可说明测定扩散系数的实验方法，还可以对作为扩散基础的随机过程有个更好的了解。在§3.10中将着手介绍这一统计讨论和有关的实验方法。

下面，预先对实验方法做些说明，并考虑测得的扩散系数的大小将是有益的。普通的小分子液体的自扩散系数的数量级为10^{-5}厘米^2/秒；对于胶体物质，其典型的数量级是10^{-7}厘米^2/秒。在下一节我们将看到，球形质点的扩散系数与球的半径成反比。因

此，大小每增加十倍，扩散系数就要减小十倍。这一反比关系也能定性地用于非球形质点。这里我们再次看到：随着质点尺寸变大，扩散的重要性下降，但就在同样的条件下沉降的重要性却在增加。大质点的D很小，其扩散系数也变得难以测量。对于球形质点，质点扩散 1.0 厘米所需时间与其半径成正比。对小分子而言，这一时间要求在实验上容易办到，但对于胶体范围上限的质点，实验上就不那么方便了。

§3.8 扩散系数与阻力因子

前面已指出，扩散的推动力主要是热力学性质的。表示力的一种很通用的方式是把力写成势的梯度。就扩散而言，所用的势是化学势 μ_i，即有关组分的偏摩尔Gibbs 自由能。因此，每个质点的扩散推动力可以写成

$$F_{扩} = -\frac{1}{N_A}\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \tag{32}$$ *

因为μ_i是摩尔数量，所以必须除以 Avogardro 数。热力学指出

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i c_i \tag{33}$$

式中，a_i、c_i 与γ_i 分别是 i 组分的活度、浓度和活度系数。因为我们关心的是无限稀释体系，故可假定活度系数为 1 。将式(33)代入(32)，得

$$F_{扩} = -kT\frac{\partial \ln c_i}{\partial x} = -\frac{kT}{c_i}\frac{\partial c_i}{\partial x} \tag{34}$$

k是 Boltzmann 常数，即 R/N_A。在定常态条件下，扩散力应等于粘性阻力。按照式(2)，粘性阻力为 fv，所以扩散速度等于

$$v = -\frac{kT\partial c}{fc\partial x} \tag{35}$$

* 原文式(32)、(34)、(35)右方均缺负号，应添上——译者注。

式中，溶质浓度 c 的下标已略去，因为此关系式现在只和浓度有关。最后我们来做下面的讨论。物质经过一横截面的通量等于其浓度与扩散速度的乘积：

$$J = cv_{扩} \tag{36}$$

将式(35)与(36)合并，再与式(27)相比较，则得以下重要结果

$$D = \frac{kT}{f} \tag{37}$$

应该指出，此推导对质点的形状未做任何假设。

本章中很多关系式都涉及阻力因子 f，但除了球形质点外，f 至今仍是个未知量。式(37)解决了这个难题，指出沉降与扩散测量的互补性质。例如，将式(37)代入式(4)，得以下结果：

$$m = \frac{kTv}{D(1-\rho_1/\rho_2)g} \tag{38}$$

以及将式(37)代入式(24)，得

$$m = \frac{kTs}{D(1-\rho_1/\rho_2)} \tag{39}$$

式(38)与(39)指出，不论是在重力下还是在离心机中，将扩散研究与沉降研究结合起来，可以不必假定质点形状而得到关于质点质量的数据。

例如，人血红蛋白在 20℃ 水溶液中，沉降系数是 4.48S，扩散系数为6.9×10^{-7}厘米^2/秒。这个物质的密度为1.34克/厘米^3。将这些数值代入式(39)中，得出质点质量为

$$\begin{aligned} m &= \frac{(1.38\times10^{-16})(293)(4.48\times10^{-13})}{(6.9\times10^{-7})(1-1.0/1.34)} \\ &= 1.03\times10^{-19}\text{克/质点} \end{aligned} \tag{40}$$

或表示成分子量

$$M = (1.03\times10^{-19})(6.02\times10^{23}) = 62,300\text{克/摩尔} \tag{41}$$

因为阻力因子是从实验测得的，所以不管血红蛋白分子在溶液中

的溶剂化状态或椭球度情况如何，此数值总是正确的。现在我们还要看看，对这两种实验手段之结合怎样进一步分析，以得出关于溶剂化和椭球度的某些资料。

我们已经知道，f/f_0 表示溶剂化或椭球度或者二者一起对阻力因子的影响。未溶剂化的球 f/f_0 等于1，但它随结合溶剂的数量和质点的轴比而增大。我们现在能够看出如何自实验求出 f/f_0。对方法的步骤逐项列举如下，并在表 3.3 中以人血红蛋白为例列出数字说明：

1. 用式(38)或(39)，由扩散系数与沉降速度(或沉降系数)求出 m。
2. 用式(37)从扩散系数求出阻力因子。
3. 假定质点未溶剂化，用干物质的密度除质点的质量，以确定质点体积。
4. 假定质点是球，由质点体积算出质点半径。
5. 用式(11)求出等效的未溶剂化球的阻力因子 f_0。
6. 算出阻力因子的实验值和 f_0 之比。

前已指出，此比值比1大出越多，质点就越偏离计算 f_0 时所假定的未溶剂化球形。虽然此种说法定性上是准确的，但我们知道 f/f_0 值反映了质点的某些实际的定量状态，所以我们要探求其他的方法，以解释这个比值。

如果溶剂化型式象推导式(2.82)时所假设的那样，对于球形质点则容易算出溶剂化对 f/f_0 的影响。对于溶剂和整个质点相结合，其结合量与质点质量成正比的情形，阻力因子比可表示为

$$\frac{f}{f_0}=\frac{6\pi\eta R}{6\pi\eta R_0}=\left(\frac{V_{溶剂化}}{V_{未溶剂化}}\right)^{1/3}=\left(1+\frac{m_{1,b}\rho_2}{m_2\rho_1}\right)^{1/3} \qquad (42)$$

利用蛋白质及水的体相密度，对于按这种型式水化程度为0.48克水/克蛋白质的球，我们得出 f/f_0 值为1.18，此即人血红蛋白的比值。

F. Perrin 推导出用赤道半轴与旋转半轴之比 b/a 表示时，旋

表3.3 根据沉降与扩散的测量结果[a]，对人血红蛋白的鉴定总结。

量	数 值	公 式
沉降系数，s	4.48×10^{-13}s	实验
扩散系数，D	6.9×10^{-7}cm²/s	实验
密度，ρ	1.34g/cm³	实验
质点质量，m	1.03×10^{-19}g/分子	(40)
分子量	6.23×10^{4}g/mole	(41)
f	5.86×10^{-8}g/s	(37)
质点体积	7.69×10^{-20}cm³	$V_{未溶剂化}=m/\rho$
等效球半径	2.64×10^{-7}cm	$R_{球}=(3V/4\pi)^{1/3}$
f_0	4.98×10^{-8}g/s	(11)
f/f_0	1.18	—
$m_{1,b}/m_2$（若是球）	0.48克水/克蛋白质	(42)
a/b（未溶剂化，长椭球体）	4.0	(43)
a/b（未溶剂化，扁椭球体）	0.24	(44)

a 数据引自 Cohn and Edsall [2]，实验温度为20°C。

转椭球体的 f/f_0 比的表示式，所得结果如下：

1．对于长椭球体($b/a<1$)：

$$\frac{f}{f_0}=\frac{\left[1-\left(\frac{b}{a}\right)^2\right]^{1/2}}{\left\{\left(\frac{b}{a}\right)^{2/3}\ln\frac{1+(1-[b/a]^2)^{1/2}}{b/a}\right\}} \tag{43}$$

2．对于扁椭球体($b/a>1$)：

$$\frac{f}{f_0}=\frac{\left[\left(\frac{b}{a}\right)^2-1\right]^{1/2}}{\left(\frac{b}{a}\right)^{2/3}\tan^{-1}\left[\left(\frac{b}{a}\right)^2-1\right]^{1/2}} \tag{44}$$

这些式子亦可用来说明观测到的 f/f_0 值。表3.3列出的人血红蛋白之 f/f_0 值，对应于轴比 $a/b=4.0$ 的未水化长椭球体或者轴比 $a/b=0.24$的未水化扁椭球体。

溶剂化与不对称性对特性粘度之影响和它们对 f/f_0 的影响

相似。与粘度的情形一样，在溶剂化的球和未溶剂化的椭球体之间可以算出有许多中间情形，它们都符合指定的 f/f_0 值* 。图3.6是蛋白质质点在水中水化与不对称性的可能的组合图。对其他物质也能画出类似的曲线。对于表 3.3 中所讨论的人血红蛋白分子，由沉降与扩散测量相结合得出的 f/f_0 值位于图3.6中等值线1.15和1.20所规定的区域内。从X射线衍射研究推断出的现时流行的血红蛋白结构图提出：其分子可看作是高、宽、长分别等于64、55和50Å的椭球体。将这些尺寸大小用于分散单元，我们可以得出质点水化程度约为0.4至 0.5 克水/克蛋白质。

自沉降与扩散数据，我们能够明确测出质点质量，还可以将悬浮质点放在图 3.6 那样的等值线图中进行分析。关于质点的鉴

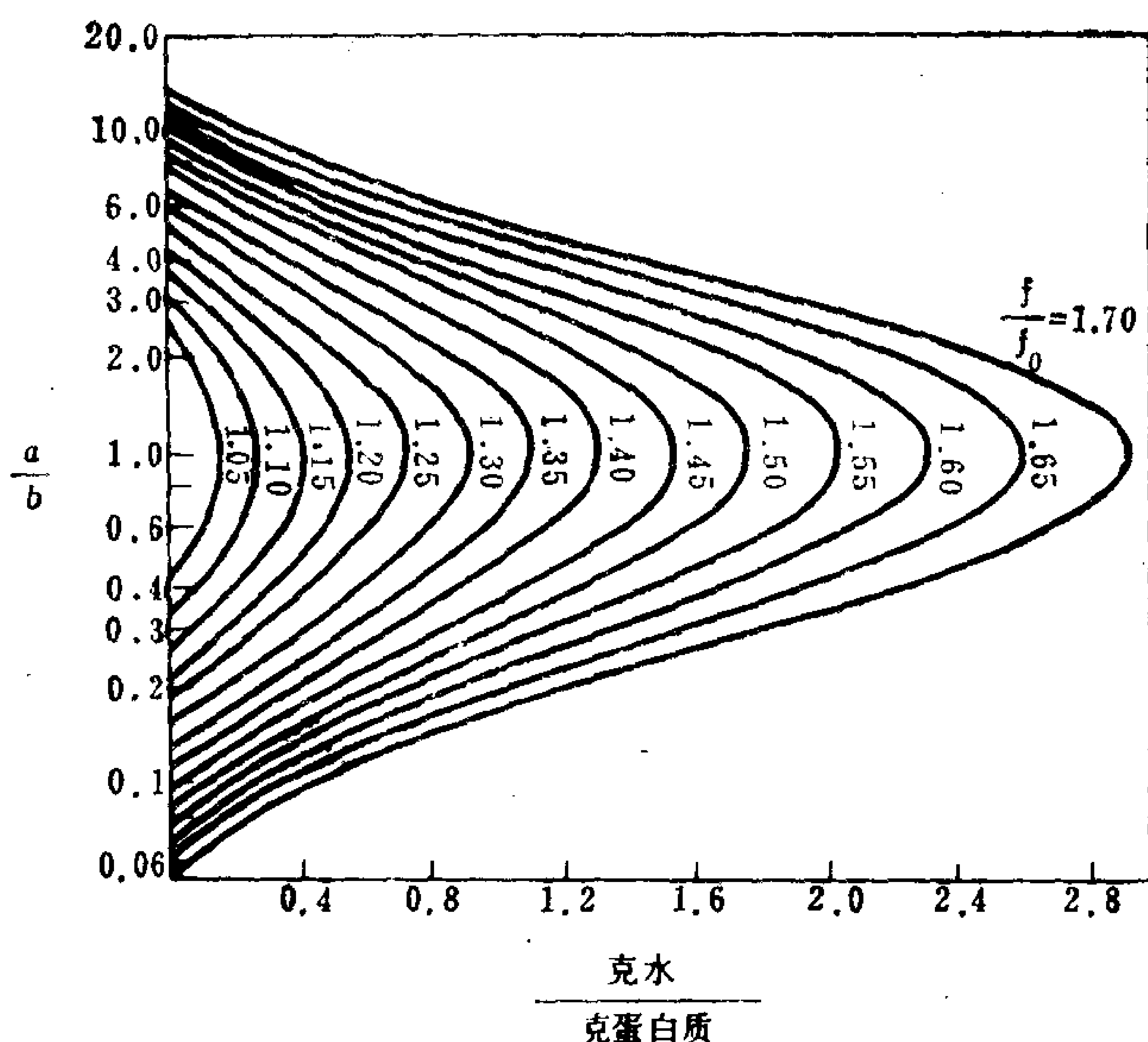


图3.6 蛋白质-水分散体的 f/f_0 值随不对称性与水化度的变化

[引自 L.Oncley, *Ann. N.Y.Acad. Sci.* 41:121(1941).]

* 原文此处误为轴比——译者注。

定，从这些实验我们能得到的就是这些。当然，加上其他来源的辅助数据，例如刚才引用的X射线衍射结果，还可以对体系作进一步的鉴定。一个这样的资料来源是该分散体的特性粘度数据。

比较图2.15与图3.6即可明白，粘度与沉降-扩散之间是相互补充的。假定我们用刚才讲过的六步解法已经求出f/f_0，此结果落在图3.6中的某条等值线上。如果我们还知道该体系的特性粘度数据，则在图2.15上可以找出相应的等值线。图3.7表明，来自不同的两组等值线的这两条线可能是怎样交叉的。图3.7中的两条等值线是任选的，但对于它们所适用的体系却明确地刻划了质点的特征。在本例中，轴比约是2.5，水化度约为1.0克水/克蛋白质。

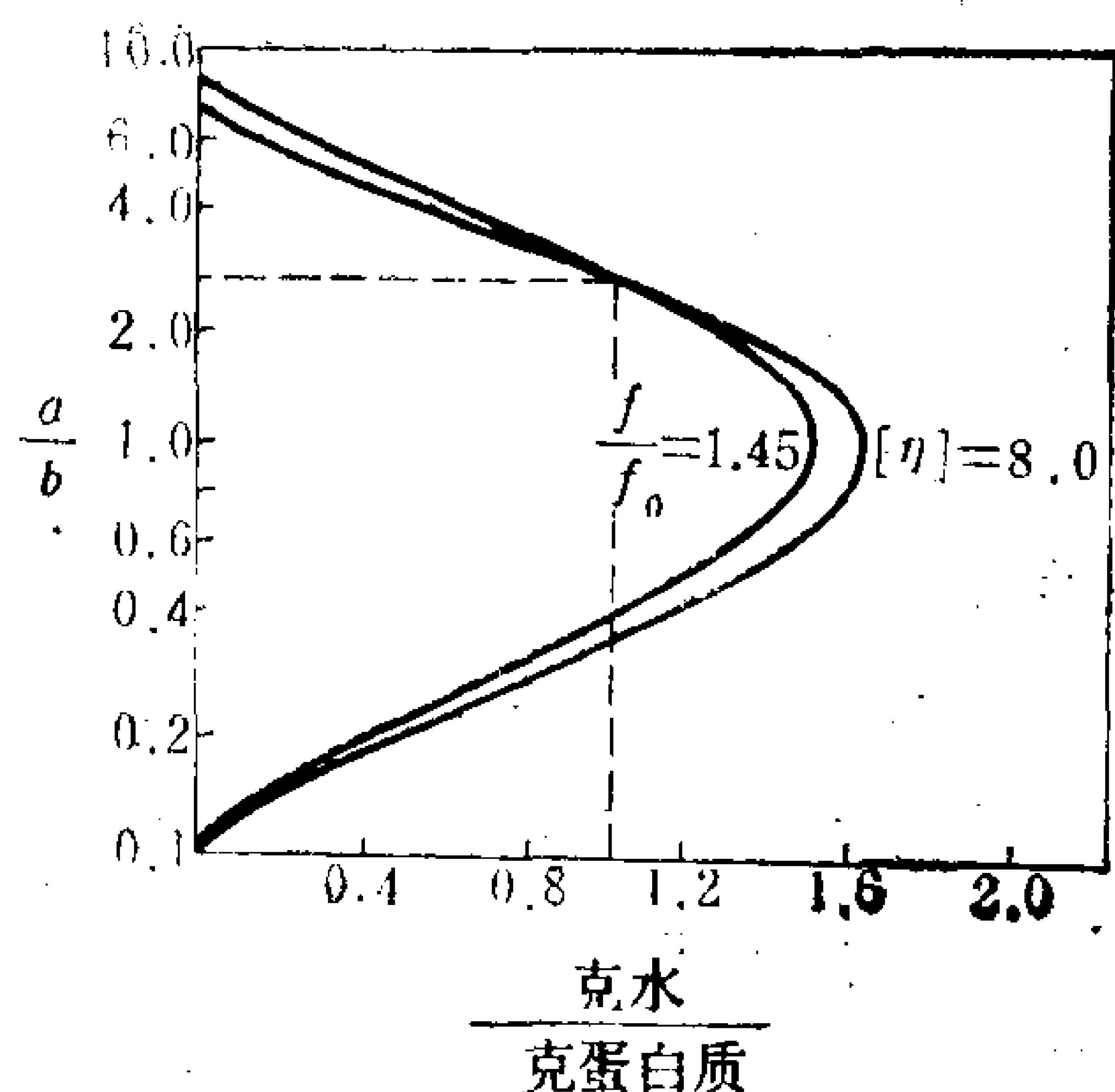


图3.7 图2.15中的[η]=8.0等值线与图3.6中的$f/f_0=1.45$等值线的重叠。交点明确地表征质点的水化度和轴比。

§3.9 无规行走

一个宏观上完全均匀的液体，在分子水平上却在连续不断地涨落着。由于涨落的结果，液体内任何地方的分子密度因时而变，而任何时刻的分子密度则因地而异。样品作为一个整体的平均密度即为其体相密度值。这种“颤动着”的分子密度将对浸在液体中质点的表面产生不断变动的压强。鉴于涨落局限于分子大小数量级的小域内，此种不规则地变化的压力相当小。可是，小质点将因表面上所受合力不平衡而发生位移，其位移图形也是完

全无规的，是对引起运动的涨落作用的一种反映。随着浸没质点的尺寸变大，涨落对它们的影响减弱。在这一节，我们将讨论胶体大小范围的质点进行这种运动时的轨迹。Robert Brown 用显微镜研究了这种运动，并于1828年做了报导，故称之为布朗运动。

一般说来，分散质点可在所有三维方向上自由运动。但在目前我们将限于讨论质点只在一个方向上作无规位移的运动。描述这种运动的模型称为一维无规行走。后面一节里再考虑三维的普遍情形。

首先，这一现象的统计本性应该是显而易见的。我们若是观察几千个其他方面都相同的质点的位移图形，就会发现它们所走的步子弯弯曲曲，大小不一。只有在一定步数或一定时间之后的"平均"位移，这种统计量才有意义。下面我们来考虑如何计算这一个量。

设有一种游戏，用掷硬币决定一个标志物沿一条线（例如 x 轴）向前或向后移动。游戏的规则是：每逢硬币"正面"朝上，则标志物沿正方向移动距离 l；逢到"底面"朝上，则向负方向移动 l。倘若游戏里总共掷 n 次，硬币朝上与朝下的次数分别为 n_+ 与 n_-，则可写成

$$n_+ + n_- = n \tag{45}$$

我们还可以写出

$$x = (n_+ - n_-)l \tag{46}$$

x 是在掷了 n 次之后，标志物的净位移。自此二式可同时解出 n_+ 与 n_-，得到

$$n_+ = \frac{1}{2}\left(n + \frac{x}{l}\right) \tag{47}$$

和

$$n_- = \frac{1}{2}\left(n - \frac{x}{l}\right) \tag{48}$$

现在关心的问题是：在移动 n 次之后，标志物在位置 x 处的概率 $P(n,x)$ 是多大？此问题的答案是著名的二项分布公式：

$$P(n,x)=\frac{n!}{n_+!n_-!}p_+^{n_+}p_-^{n_-} \tag{49}$$

p_+ 与 p_- 分别表示只掷一次时，硬币朝上或朝下的概率。虽然这个公式经常要用到，但不见得都完全明白它的适用性。因此，我们简要地考察式(49)的由来。

我们掷一个理想的硬币时，每次结果和所有其他各次扔掷无关。有 n_+ 次正面朝上的概率应是 $p_+^{n_+}$，因为要想使结果构成指定的集，则概率之组合为相乘。因此，每个事件出现的概率是 p_+，则发生 n_+ 次事件的概率应是 $p_+^{n_+}$。如果除了已指定 n_+ 次正面朝上外，还指定要求 n_- 次底面朝上，则其概率为 $p_+^{n_+}p_-^{n_-}$。这样算出的是一个特定的、完全属于指定序列的结果的概率，例如对于 $n=6$，出现 HHHTTT* 的概率。但是，以同样数目的面和底出现，也可以有其他的方式。例如，HTTTHH，HHTHTT 和 HTHTHT，加上刚才给出的方式以及其他方式也都符合 $n=6$ 和 $n_+=n_-=3$。因此，对一个指定序列的概率，必须再乘上具有相同的面、底成分的其他序列的数目。

乍一看，这个因子似乎是 $n!$，即 n 件东西排列的不同方式数，于是概率为 $n!p_+^{n_+}p_-^{n_-}$。其实这么算是算多了，因为不是所有的排列都真的不一样。例如，我们可以将序列 TTHHHT 的前二项互换，得到序列 TTHHHT；显然，这么互换的结果序列并沒有变。因此，必须将 $n!p_+^{n_+}p_-^{n_-}$ 除以一个数，即序列中相同的项互换而不改变序列的方式数。n_+ 个 H 中(或 n_- 个 T 中)的任何一个都可以和其余的互换而获此结果。H 有 $n_+!$ 种排列，T 有 $n_-!$ 种排列，这些就是前面结果多算的倍数。除以这些因子后即得二项式方程。读者应非常熟悉这一论证，对式(49)中每个因子都能

* H 表示面朝上，T 表示底朝上——译者注。

讲明道理。

投掷一个正常的硬币时，面朝上与底朝上的概率各为1/2，代入式(47)与(48)，式(49)可以改写成

$$P(n,x)=\frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n+x/l)\right]!\left[\frac{1}{2}(n-x/l)\right]!}\left(\frac{1}{2}\right)^n \tag{50}$$

在我们假想的游戏里，标志物移动的长度 l 相当于质点在一次涨落中的位移。根据作为整个过程基础的涨落作用的本性，这些单个的步子是很小的。可观察到的扩散总是很大数目的这些步子的结果。当 n 是大数时，式(50)的阶乘可以按照 Sterling 近似式展开：

$$\ln y!=y\ln y-y \tag{51}$$

y 值很大时此式成立。对式(50)取对数并利用近似式(51)，得

$$-\ln P=\frac{nl+x}{2l}\ln\left(1+\frac{x}{nl}\right)+\frac{nl-x}{2l}\ln\left(1-\frac{x}{nl}\right) \tag{52}$$

净位移 x 总是比走过的总距离 nl 小得多，因为相当多的前后运动彼此抵消了。因此，式(52)中的对数项可以展开成 x/nl 的幂级数(见附录A)，并可略去 x/nl 二次方以上各项，结果为

$$\ln P=-\frac{x^2}{2nl^2}+\cdots \tag{53}$$

或

$$P(n,x)=k\exp\left(-\frac{x^2}{2nl^2}\right) \tag{54}$$

式中 k 是归一化常数。

在§1.11中讨论归一化时我们看到：把所有可能结果的概率相加时，一个合格的概率函数之和应是1。因此，为了求出式(54)中的常数 k，我们应对 x 的全体可能值积分式(54)——这等于将概率加和——并令结果等于1。于是得到

$$k=\left[\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{x^2}{2nl^2}\right)dx\right]^{-1} \tag{55}$$

上式可用积分表* 求值，得

$$k=(2\pi nl^2)^{-1/2} \tag{56}$$

将此结果代入式(54)，得出 $P(n,x)$ 的连续的数学表示式，它等于大 n 值时的二项式结果：

$$P(n,x)=(2\pi nl^2)^{-1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{2nl^2}\right) \tag{57}$$

严格地讲，式(57)两边应该乘上 dx。此式现在表示：在做了 n 次长度为 l 的无规走步之后，位移在 x 与 $x+dx$ 间的概率。

§3.10 无规行走的统计学与扩散系数

对于至少有一组边界条件的扩散问题，很容易应用式(57)。我们对图3.5(a)作些变动以描述此体系。这一次，隔板的两边不是一边为溶液另一边为纯溶剂，而是想象两边全都装满溶剂。此外，假定所研究的物质是加到体系里的塞孔中，且假设塞是无限薄的。这样，根据前面推导中用的符号，在实验开始时所有的物质都位于 $x=0$ 处，浓度为 c_0。随着时间的消逝，物质逐渐向外扩散；扩散的步数应与经过的时间成正比：

$$n=Kt \tag{58}$$

将式(58)代入(57)，可将式(57)变换成下面的表示式，即概率表示为 x 与 t 的函数：

$$P(x,t)dx=(2\pi Ktl^2)^{-1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{2Ktl^2}\right)dx \tag{59}$$

这就提示，将 $P(x,t)$ 与 c_0 相乘即得到在刚才所说的扩散池中浓

---

* 此积分是 Γ 函数。附表 B 中有 Γ 函数表。

度与 x 及 t 间的函数关系：

$$c(x,t)dx = c_0(2\pi Ktl^2)^{-1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{2Ktl^2}\right)dx \qquad (60)^*$$

因为 $P(x,t)$是归一化的，它对所有 x 值的积分等于 1。同样，对所有 x 值积分式(60)得到 c_0，因为不管是集中在原点，还是分布在从 $-x$ 到 $+x$ 间，溶质的总量始终不变。式(60)的函数是 Fick 第二定律[式(31)]用于一维问题时的解，其边界条件是全体物质开始时都集中在 $x=0$ 处，浓度为 c_0。

现在只剩下式(58)到(60)中的K 值尚不明确。依下述方法，此常数容易求出：如果式(60)确是式(31)的解，那么，按式(31)的左边与右边将式(60)进行微分的结果应该相等。将式(60)微分，代入式(31)，化简后得

$$K = \frac{2D}{l^2} \qquad (61)$$

将此式代入式(60)，得

$$\frac{c}{c_0}dx = (4\pi Dt)^{-1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)dx \qquad (62)$$

此关系式描述当溶质最初集中在原点处的无限薄层中时，溶质沿 x 方向的扩散情形。图 3.8 指出：按照式(62)，相对浓度c/c_0 是怎样随时间和位置变化的。随着时间增加，浓度逐渐变得更加均匀，这证明在向平衡接近。

式(62)可以进一步展开如下。我们定义参数 z 为

$$z = \frac{x}{(2Dt)^{1/2}} \qquad (63)$$

然后根据此量将式(62)改写成：

---

* 原文此式左方误为 $c(x,t)dt$——译者注。

$$\frac{c}{c_0}dx=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(\frac{-z^2}{2}\right)dz=P(z)dz \qquad (64)$$

这样，可以看到浓度比 c/c_0 不论什么时候总是单个参数 z 的函数。式(64)定义的函数 $P(z)$ 是正态分布函数，即式(1.27)。在第一章，函数 z 定义为 δ/σ，δ 是某一特定值对分布平均值之偏差，而 σ 是分布的标准偏差。鉴于一个扩散质点的净位移类似于 δ，我们可以推断，数量 $\sqrt{2Dt}$ 也和标准偏差相类似。这一点的意义如下：众所周知，正态误差曲线在其转折点处（指二阶导数变号或曲线由凸变凹)的宽度等于 σ。因此，我们可以断定，图3.8中所示曲线在其转折点处量得的宽度值随 $\sqrt{t}$ 正比地增加。这是在符合上述这些边界条件的实验里测量出 D 的一种方法。

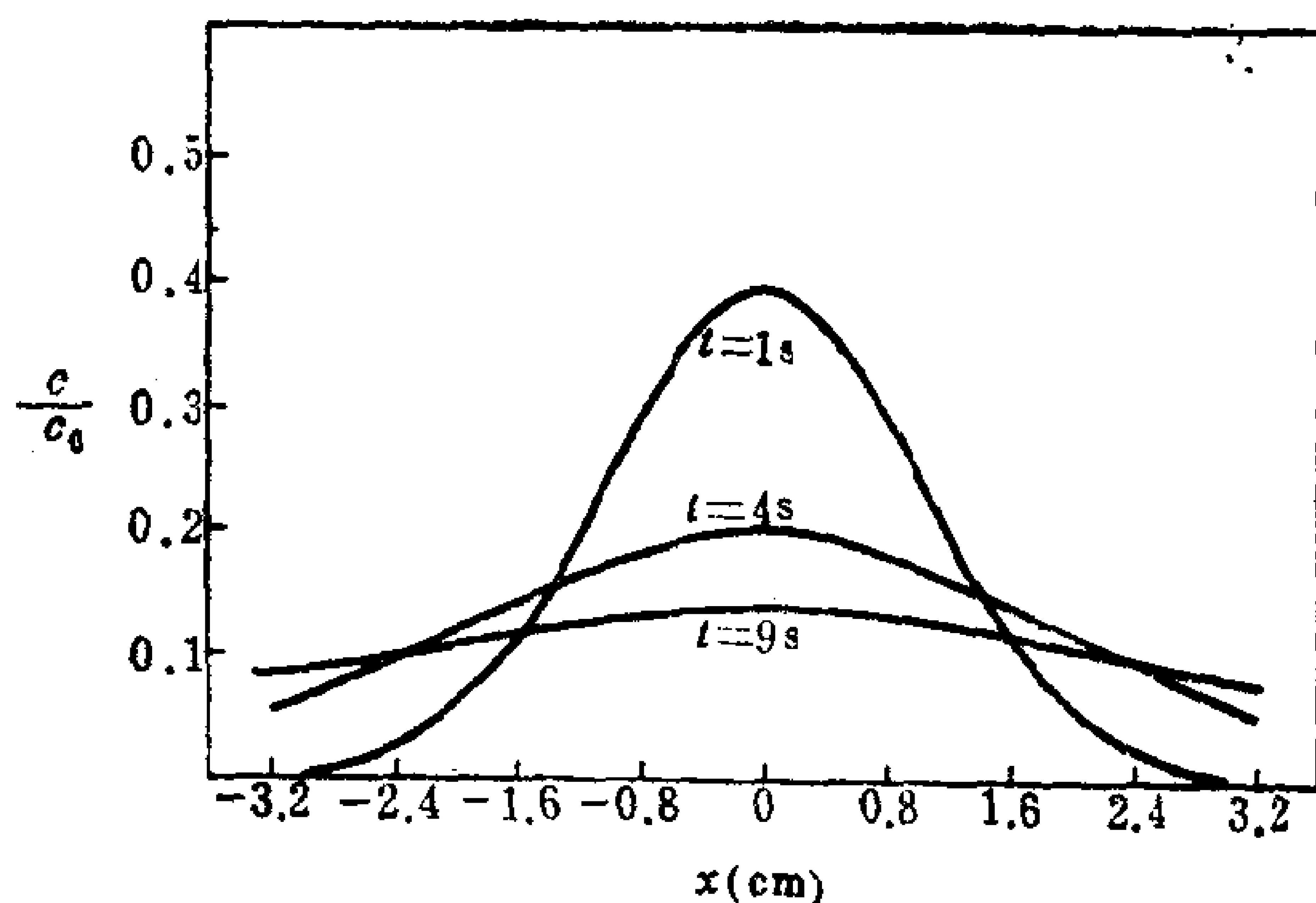


图3.8 若 $D=\frac{1}{2}\text{cm}^2/\text{s}$，在1、4、9s时，$c/c_0$ 随离原点距离的变化。本图据式(62)画出。

以一维无规行走的数学为基础，我们可以具体想象下述实验装置，借此能够测量 D。假定一根长管中在两部分溶剂中间夹着一薄层分散体。我们不必担心这样做的实际困难，因为事实上，实际用的是容易做到的其他起始条件。但是，我们所想象的这个

薄层近似于式(62)所述体系的初始状态。我们还可以进一步设想，用Schlieren光学系统(§3.5)观察这个薄层。薄层两个边缘处的折射率梯度大，说明Schlieren峰有正斜率和负斜率分支。随着时间的推移，薄层中物质朝外扩散，Schlieren峰也随之变宽。换言之，相隔一定时间依次观察到的Schlieren图是一族曲线，和图3.8中的那些理论曲线极为相似。

图3.8中的曲线是以任意的扩散系数值画得的。Schlieren光学系统产生的实验图象的表征是由实验体系的扩散系数决定的。剩下的问题是怎样从实验观测结果得到合适的D值。

记住正态分布函数在$z=1.0$处有一转折点(二阶导数在此变号)。根据式(63)，转折点处的x总是等于$\sqrt{2Dt}$。在扩散实验中的不同时刻，确定转折点的位置，可以求出扩散物质应有的D值。例如，图3.8中$t=1$秒曲线上的转折点在$x=1.0$厘米处。将$z=1$时的$x=1.0$厘米，$t=1$秒代入式(63)中，可以算出我们据以画出图3.8中曲线的扩散系数值$\left(D=\frac{1}{2}\text{厘米}^2/\text{秒}\right)$。在用Schlieren方法得到的实验曲线上，可以进行类似的分析。

作为一种实验手段，此法不如其他求D的方法准确。但是，它的确指出了在扩散作用和分子水平上引起扩散的无规活动之间的密切关系。

一种更实用的测定D的实验方法是根据图3.5(b)。图3.9是实现图3.5(b)这种理论设想的实验装置示意图。烧结玻璃隔板的一边装有溶液，另一边是纯溶剂。整个装置是恒温的，两个隔室均用磁搅拌。在不同的时间取出样品，测定扩散到溶剂室中的物质量。因此，实验中得到的是对物质在隔板两边趋于均匀分布的一份记录。

对于图3.9中装置所代表的情况，亦已从理论上作了分析。若$t=0$时边界一侧是浓度c_0的溶液，另一侧是纯溶剂，则满足Fick第二定律的函数$c(x,\ t)$为

$$c=\frac{c_0}{2}\left[1-2\int_0^z P(z)dz\right]=\frac{c_0}{2}\left[1-2\mathrm{Erf}(z)\right] \qquad (65)$$

此式的似属合理可证实如下。大家当记得 z 和 t 呈反比关系*，而积分所得是从中点（$z=0$）到某个特定 z 值之间半条误差曲线的面积。所以，在 $t=0$ 时，z 为无限大，积分等于1/2，并且 $c=0$。在 $t=\infty$时，z 为0，积分等于零，并且 $c=0.5c_0$。因此，对两种极端情形，式(65)都讲得通。从列有正态误差曲线下面积的表里查出式(65)中的积分值，可以得到 c/c_0 对 z 的详细图形。这样做的结果画在图3.10中，此图表示几个不同时间下的 c/c_0 对 x 作的图。很明显，物质逐渐趋于均匀分布。

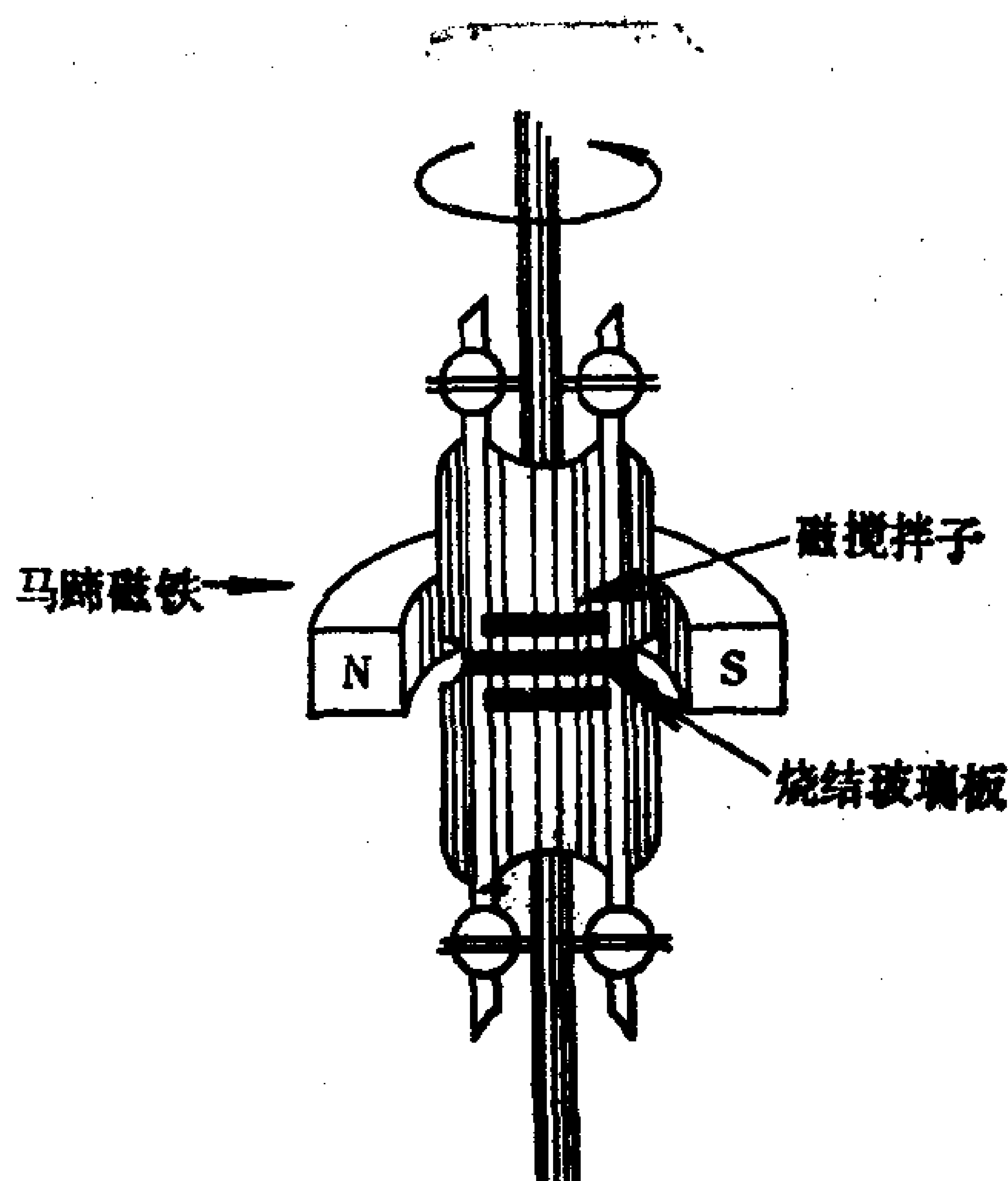


图3.9 相当于图3.5(b)的实验装置
整个装置在磁铁两极之间转动，以达到搅拌目的。

如同起始薄层的扩散情形一样，实验浓度数据可以和理论浓度图形进行比较。通过这种比较，即可求出与观测的扩散行为相

* 确切讲，z 与 $t^{1/2}$ 呈反比关系——译者注。

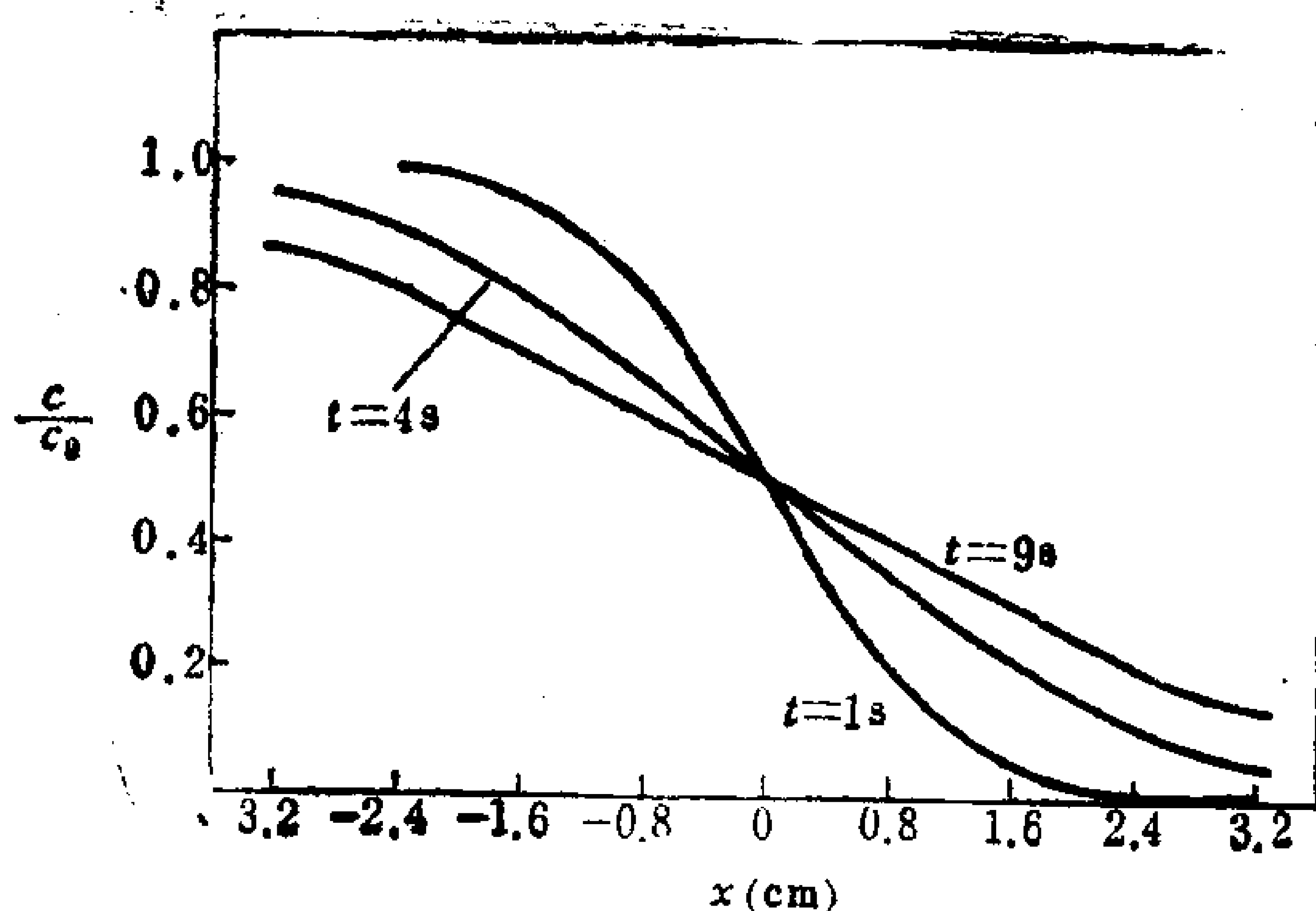


图3.10 溶质自溶液向纯溶剂中扩散

当$D=0.5\text{cm}^2/\text{s}$，在1，4，9 s时以$c/c_0$对距离作图，并按式(65)画出。

符的D值。扩散系数是浓度的函数；所以，在一系列不同浓度下进行测量，并外延至零浓度处。

此法的主要困难是：气泡、固体颗粒、或扩散分子本身的吸附都会使孔趋于堵塞。

§3.11 从无规行走统计学求“平均”位移

在考察了扩散作用的唯象公式和无规行走统计学的关系之后，我们现在回过来把无规行走当作布朗运动的模型。我们想要考虑的问题是：在一维无规行走中，走n步之后标志物的“平均”位移。先前的讨论对此问题已经做了回答：我们已经看到，一维无规行走的概率函数对原点是对称的，暗示平均位移是零。这不过是反映了“平均而言面朝上与底朝上的次数相等”这一事实。我们承认这一结果，但并不满足于此。平均位移为零是因为正、负位移的概率相等而彼此抵消，而不是因为象平均位移值暗示的结论那样，标志物几乎不离开起始位置。

这说明：平均位移对描述质点轨迹而言，根本不是一个有用的参数；同时提出我们应该寻找另一个量。假定我们不是直接将位移平均，而是先将其平方以去掉符号的区别，然后再平均，取平方根，这个量叫作均方根(rms)位移。因为去掉了符号的差别，这个量能更好地反映标志物的曲折移动。

计算 rms 位移颇为简单。从§1.9我们知道，将欲平均之量乘以合适的概率函数，然后对变量的所有可能值积分此结果，即可算出平均值。将此方法用于目前这个问题，则得

$$\overline{x^2}=\int_{-\infty}^{\infty}x^2P(n,x)dx \tag{66}$$

其中$P(n,x)$由式(57)给出，代入之，得

$$\overline{x^2}=(4\pi Dt)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty}x^2\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)dx \tag{67}$$

附录 B 的表中有此积分值。求出积分后得到的结论是

$$\overline{x^2}=2Dt \tag{68}$$

这个重要公式也是由 Einstein 推导出来的，对于显微镜下能看见的质点，它为我们提供了一种测量扩散系数的方法。对于这种大小范围的质点，用观测浓度随时间变化的方法测量D很困难，应代之以在显微镜下测量一个质点在时间 t 内的实际位移。从有统计意义的许多次观测中求出 rms 位移后，即可算出D。J.Perrin (1926年诺贝尔奖金获得者)根据式(11)、(37)和(68)，把观察布朗运动作为测定 Avogadro 常数的手段，并第一次测得其准确值。

Fick 定律说明扩散系数的宏观意义，而式(68)使我们能够对扩散系数作出进一步的物理解释。

将式(68)重新整理并作因式分解而不管其平均符号，则可写成

$$D=\frac{1}{2}\left(\frac{x}{t}\right)x \tag{69}$$

对于指定物质，D 为常数；故 x/t 应与 x 成反比变化关系。扩散质点走过的距离除以所花费的时间(x/t)，代表质点的表观扩散速度。式(69)指出，扩散速度与测量时所走路程长度成反比。这一结论表面看来似乎是荒谬的，但当我们注意到质点沿曲折路径运动时扩散速度与实际速度是两回事，上述结论就不足为奇了。质点的实际速度反映质点的平均平动能；此平均值与绝对温度有关，但与走过的距离无关。另一方面，扩散速度随走过的距离增加而减小。这只是意味着，发生大位移的可能性比小位移要小得多，它所需要的时间远比按比例要求者长。注意：若 $x=1$ 厘米，D 就等于在这段距离上测得的扩散速度的一半。我们在 §3.7的末尾早已提到过这一结果。

3.12 无规线团与无规行走统计学：题外话

无规线团状聚合物分子的大小，象是和扩散毫无关系的一个题目。但是，线团的大小和扩散都可以根据无规行走统计学来分析，因此我们可以利用前面的统计论证来考虑这一问题。

设想一个聚合物分子由 n 个长度为 l 的链段构成，每个连接点完全是柔性连接。再设想，依次各个链段的安置多少类似于完全是无规的。例如，我们可以把链的一端固定在一个假想坐标系的原点上，随后各个链段的位置则由掷骰子确定。若骰子出现1，则下一链段沿 $+x$ 方向；若是 6，则沿 $-x$ 方向。同样，骰子的 2、5、3和4分别相应于 $+y$、$-y$、$+z$ 和 $-z$ 方向。我们的问题是：**平均说来**，一个有 n 个链段的链的末端距 $\bar{R}$ 应是多大？为了计算这个问题，我们必须假定 n 很大，并且早先放好的链段所占的位置仍然可以利用。

首先我们考虑到，末端距可以分解成 x，y 和 z 分量，它们遵守下述关系：

$$R^2=x^2+y^2+z^2 \tag{70}$$

链的自由端落在位于 x，y 和 z 的体积元中的概率是

$$P(x,y,z)dxdydz = P(x)P(y)P(z)dxdydz \quad (71)$$

式中，$P(x)$是 x 坐标值在 x 与 $x+dx$ 之间的概率，$P(y)$与$P(z)$的定义与此类似。式(57)给出 $P(x)$的表示式，但我们必须记住：现在沿 x 轴排列的只有 $n/3$ 个链段，因为每个方向是独立的和等概率的。鉴于 x，y 和 z 方向是等效的，故同样的式子也适用于$P(y)$和$P(z)$，但变量要作相应的改变。于是，将式(57)代入后，式(71)变成

$$P(x,y,z)dxdydz = \left(2\pi \frac{n}{3}l^2\right)^{-3/2}\exp\left(\frac{-3R^2}{2nl^2}\right)dxdydz \quad (72)$$

此式表示分子的自由端落在位于特定的 x，y 和 z 值处的体积元内的概率，如图3.11(a) 所示。我们关心的不是任何特定的 x，y，z 坐标，而是使链的末端与原点相距R的所有 x，y，z 坐标的组合。将式(72)中的体积元换成球坐标，然后对所有角度积分，即可求出此值。这相当于用一半径为 R，厚度为 dR 的球壳体积代替式(72)中的体积元：

$$dxdydz \rightarrow 4\pi R^2 dR \quad (73)$$

此种情况的几何图象如图3.11(b)所示。将式(73)并入式(72)，就得到不管方向如何，分子的自由端位于R 与 $R+dR$ 间的概率：

$$P(R)dR = 4\pi\left(2\pi\frac{n}{3}l^2\right)^{-3/2}R^2\exp\left(\frac{-3R^2}{2nl^2}\right)dR \quad (74)$$

有了这一分布函数，就容易算出平均值。鉴于正、负位移是等概率的，我们还是求 R^2 的平均值。按式(66)中所用的同样方法，我们写成

$$\overline{R^2} = \left(\frac{2\pi nl^2}{3}\right)^{-3/2}4\pi\int_0^\infty R^4\exp\left(\frac{-3R^2}{2nl^2}\right)dR \quad (75)$$

对此积分求值(附录 B)，得到

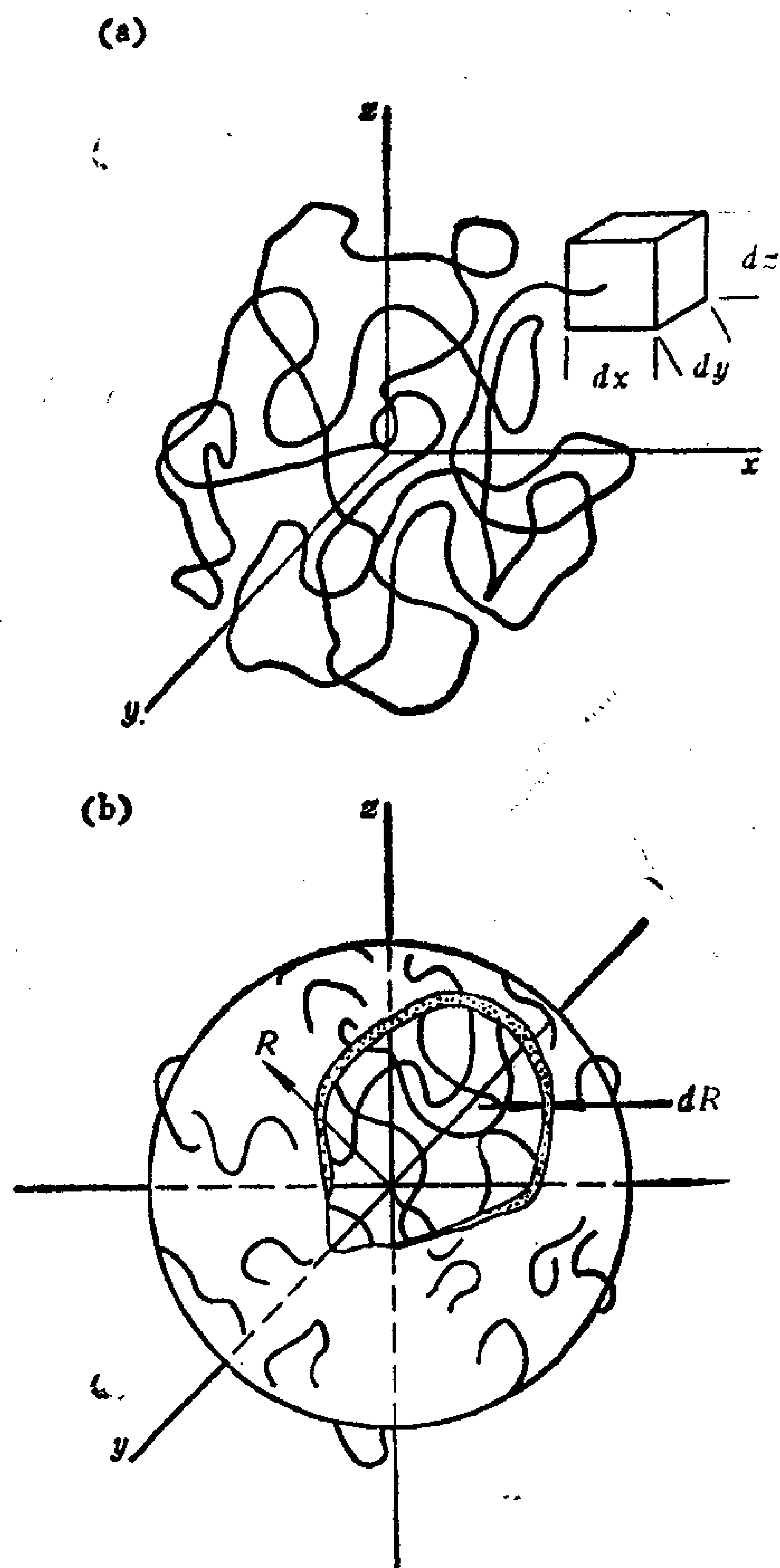


图3.11 柔性无规线团

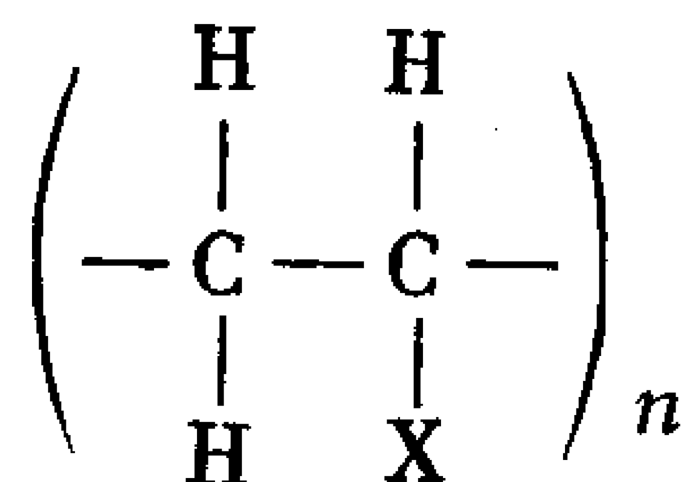
线团的一端在原点，另一端是：(a)在 $dxdydz$ 体积元中和(b)在 $4\pi R^2 dR$ 体积元中的坐标系。

$$\overline{R^2} = nl^2 \tag{76}$$

此即我们所求之量。

式(76)表明，聚合物线团的均方根末端距等于步数的平方根乘每步的长度。因此，我们也许会问：对于一个聚合物分子，n

和 l 的物理意义是什么？典型的乙烯基聚合物的通式为



n 称作聚合度。因为聚合度衡量链中重复的链段数目，它等于三维无规行走中的步数似乎是合理的。若M为聚合物的分子量，M_0是乙烯单体的分子量，则 M/M_0 等于 n。因为 M_0 和 l 是常数，可以预期：线团的半径应与 $M^{1/2}$ 成正比。在介绍式(2.89)时，就预先提到过这一结果。

式(76)中 l 的物理意义多少有点难以确定。乍看来，l 似应是重复单元的长度，对于乙烯聚合物约为2.5埃。但是必须记住，推导式(76)时假设线团是由完全柔性的接点联结的，然而分子中的链段是以一定的键角相互联结的，所以实际分子的柔性要比模型假设的小。接点柔性受限制势必使线团尺寸增加。下面叙述怎样在模型中考虑固定键角对链尺寸的影响。

在乙烯链中围绕任何一个碳-碳键作360°旋转时，相邻的碳-碳键将勾画出一个锥面，一个碳原子在锥顶，另一个碳原子是在锥的底边上。暂时不考虑旋转受到阻碍，我们可以看到：锥底边上每个位置都有相等的概率成为链中下一个碳-碳键形成的锥顶。图3.12是对此种情况的示意说明。业已证明，这种效应使得重复单元的实际长度 l_0 增大为

$$l^2 = l_0^2\left(\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}\right) \tag{77}$$

式中，θ 是键角。对于四面体键角，$\cos\theta=-1/3$，故式(77)中的附加因子为 2 。

图3.12暗示末端的碳原子可以占据锥底边上的任一位置，亦即围绕倒数第二个碳-碳键假定是完全自由旋转。这等于说，旋

转角 ϕ 的所有值(见图3.12)都是等概率的。任何对自由旋转的阻碍都会限制某些构型，从而进一步使线团尺寸变大。

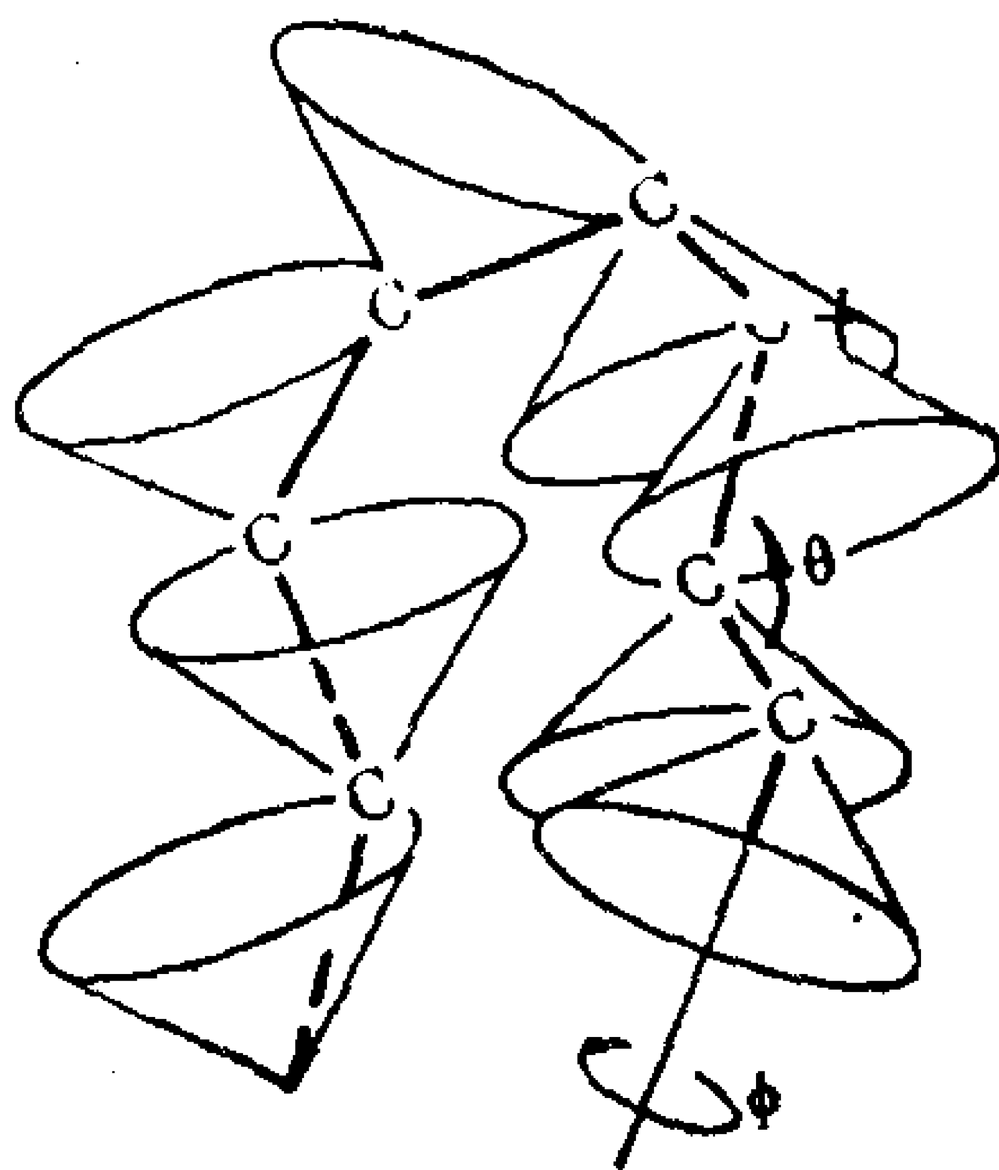


图3.12 固定键角对限制聚合物线团之柔性起的作用。四面体键角 $\theta = 109°$。

最后，聚合物链段与溶剂分子间的相互作用倾向于使链段彼此间尽量靠近或尽量分开，这取决于相互作用的本性。事实上，聚合物溶液对分子大小敏感的那些性质(例如粘度)，随溶剂的“优良程度”而起很大变化。良溶剂可认为是聚合物-溶剂乐于接触的溶剂；不良溶剂则是聚合物-聚合物乐于接触的溶剂。因此，式(77)中的 l 值在良溶剂中将增大，在不良溶剂中则减小。

在结束本节时应该指出，本章的所有统计学公式都能直接从分子运动理论那里借用，只要改变一下变量即可。我们现在倒过来说明这一点。例如，如果在式(72)中用 m/kT 代替 $3/nl^2$，用 v 代替 R，则得到三维空间中分子速度的 Boltzmann 分布。我们如果对式(76)作同样的替换，则得到分子运动理论的一个重要结果：

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m} \tag{78}$$

这说明对于无规线团，式(76)的地位类似于平均动能在分子运动理论中的地位。此种类似并非出于偶然，而是二者统计本质之反映。读者不妨考考自己：你看得出上面几节的讨论与分子运动理论在形式上的相似地方吗？

§3.13 沉降与扩散间的平衡

我们已经指出过，沉降与扩散是相反的过程，沉降趋于集

中，扩散则趋于散开。现在我们考虑这两种倾向彼此相等的情况。一旦达到这种状态，自然不会再有宏观变化，体系处于平衡。为了用公式表示这一问题，现考虑图3.13中的单位横截面，图中 x 方向是重力场或离心场的方向。假定这种力场将质点朝 $-x$ 方向拉，则在此横截面以下的区域中质点浓度将逐渐增加。

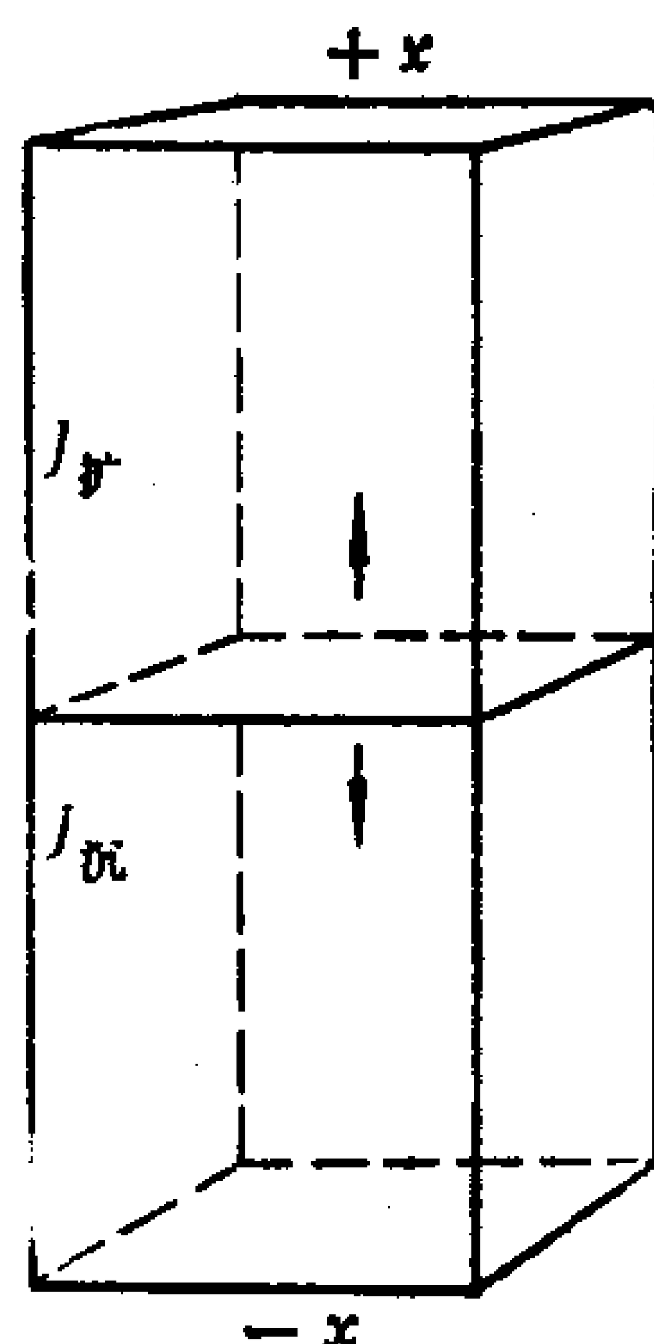


图3.13 沉降通量与扩散通量间的关系。平衡时二者相等。

随着浓梯的出现，发生反向的扩散，其速度不断增大。最后达到平衡时，我们可以写出

$$J_{沉}=J_{扩} \qquad (79)$$

$J_{沉}$是因沉降而穿过截面积的通量，$J_{扩}$是因扩散而引起的通量。扩散通量用式(27)表示，而沉降通量为

$$J_{沉}=vc \qquad (80)$$

其中，v 是沉降速度，c 是该平面处的浓度。将式(27)和(80)代入(79)，得

$$vc=-D\frac{dc}{dx} \qquad (81)$$

我们如果将重力下的沉降速度值，即式(4)代入，则得

$$c\,\frac{m}{f}\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)g=-D\,\frac{dc}{dx} \qquad (82)\ *$$

如果是离心场中的沉降，必须用 $-\omega^2x$ 替代式(4)中的 g**：

---

* 原文此式左方漏掉 c。式(83)亦是如此。又，原文此式右方缺负号，这和式(27)漏掉负号有关——译者注。

** 离心加速度(ω^2x)方向与 x 方向一致，重力加速度 g 与 x 方向相反（沿 $-x$ 方向），故应以 $-\omega^2x$ 替代 g。这样方能正确说明重力场达沉降平衡时，物质浓度随高度增加而减小；在离心场中达平衡时浓度随离转轴距离增加而增大。原文此处用 ω^2x 替代 g，未注意负号，不妥，会得出错误结论，读者应加注意——译者注。

$$c\,\frac{m}{f}\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)\omega^2 x = D\,\frac{dc}{dx} \tag{83}$$

式(82)与(83)容易积分，以得到平衡时 c 随 x 变化的表示式。现规定 c_1 与 c_2 是 x_1 和 x_2 处的平衡浓度，然后积分，对式(82)得到

$$-\frac{m}{fD}\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)g(x_2-x_1) = \ln\frac{c_2}{c_1} \tag{84}$$

对式(83)，则得

$$\frac{m}{2fD}\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)\omega^2(x_2^2-x_1^2) = \ln\frac{c_2}{c_1} \tag{85}$$

最后，利用式(37)以 kT 代替 Df，则得到(a)对于重力下的沉降平衡：

$$\ln\frac{c_2}{c_1} = -\frac{m}{kT}\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)g(x_2-x_1) \tag{86}$$

和(b)对于离心机中的沉降平衡：

$$\ln\frac{c_2}{c_1} = \frac{m}{2kT}\left(1-\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)\omega^2(x_2^2-x_1^2) \tag{87}$$

注意，沉降平衡实验可以求出质点质量而无须假定质点的形状。

现在应该清楚，为什么超离心机是分子生物学的一个如此重要的工具。虽然此法并不限于重要的生物质点，但这些质点的大小与密度对于超离心机非常合适。用超离心机可以从平衡法求出质点质量[式(87)]，通过沉降速度研究求出 m/f 值[式(23)]。综合这些数据，即可求出 f。从物质的质量与密度，可以算出等效球的体积和半径，从而算出 f_0。其次，借助图3.6，即可确定符合 f/f_0 值的质点的特征值。沉降平衡与沉降速度虽然都用同样的仪器，但它们是两种不同的实验，并且恰好互为补充。

可以指出：到达沉降平衡的速度很慢，但 W. J. Archibald 发展了一种方法，可以从尚未平衡时的测量结果估算平衡状态。式(86)与(87)预示：对于重力实验与离心实验，c 对 x 或 x^2 的

半对数图是条直线。此图的斜率与有关质点的质量成正比。记住，在推导这些公式时曾假定质点是单分散的。如果实验体系不是单分散，则刚才所说的图将不是直线。但是，倘若每种大小的质点都处于平衡，则每个组分都服从上述公式，这时实验图是几根直线之加合。在某些情况下，经过分析可以得到关于体系多分散性的资料。在任何情况下，只要确属达到了平衡，非线性意味着体系为多分散。

在结束本章时，最后来看看式(86)。如果讨论的质点是气体分子而不是悬浮质点，那么浓度比等于在 x_2 和 x_1 处测得的压强比，并且质点质量不需要浮力校正。在这种条件下，式(86)变成

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{mg(x_2 - x_1)}{kT} = -\frac{Mg(x_2 - x_1)}{RT} \qquad (88)$$

此即大家熟悉的大气压强随高度变化的公式。这再次使我们看到本章内容与分子运动理论的关系。

习　题

1. 金红石（TiO_2；$\rho = 4.2 g/cm^3$）质点在沉降天平盘上的积累速度如下：

t(min)	W(g)	t(min)	W(g)
0	0	35	0.310
1.5	0.045	60	0.403
2.0	0.060	84	0.480
2.5	0.075	127	0.610
3.0	0.090	159	0.702
4.0	0.110	226	0.880
5.5	0.125	274	0.998
8.0	0.160	327	1.110
14	0.210	384	1.240
24	0.260	420	1.320

(a)画出 W-t 图，由它求出不同时间的 w，再画出 w-t 图。

(b) 在什么时间（t_{max}），w 增加得最快？

(c) 算出与 t_{max} 相应的等效球半径（已知 $\rho_{溶液}=0.997g/cm^3$，$\eta=0.00894P$，$h=12cm$）。

2. 经还原和羧甲基化的 Mouse-Elberfeld 病毒蛋白质点的制剂，在12,590rpm 离心40小时之后达到沉降平衡。下列数据是这种蛋白质的记录器位移（与浓度成正比）与 r 的关系：

c(任意单位)	2.29	2.51	2.79	3.09	3.51	3.89	4.47	5.01	5.89	6.61	7.41	8.51
r(cm)	6.55	6.58	6.60	6.65	6.67	6.69	6.71	6.74	6.76	6.79	6.81	6.84

(a) 用这些结果求出质点的质量（$\rho_{蛋白质}=1.370g/cm^3$），并估算分子的 R_0 与 f_0。此样品是否为单分散？

(b) 已知此制品的沉降系数是2.7S，求 f 与 f/f_0。

(c) 根据图3.6估计此蛋白质的轴比-水化的可能组合。

3. 将南豆斑纹病毒（SBMV）质点在12,590rpm 下离心，沿沉降方向测量波长260nm 的吸收率随时间的变化。吸收带中心离转子中心的距离的变化结果如下：

t(min)	16	32	48	64	80	96	112	128	144
R(cm)	6.22	6.32	6.42	6.52	6.62	6.72	6.82	6.92	7.02

根据这些结果计算SBMV 质点的沉降系数。

4. 磷脂酰胆碱胶团是分子量为 97,000g/mole 的球形质点。设干类脂的密度（$\rho=1.018g/cm^3$）对此胶团亦适用，试计算这些质点在20℃水中的 R 和 D。已知在此条件下，扩散系数实验值是$6.547\times10^{-7}cm^2/s$*。

5. 一球形质点（$\rho=4$）在 $\rho=1g/cm^3$、$\eta=9\times10^{-3}P$ 的介质中，25℃下经过24小时扩散的均方根位移是它在同一条件下沉降距离的1%，试计算此质点的直径。若扩散距离是沉降距离的10%，质点的直径多大？

* 原文误为$6.547cm^2/s$——译者注。

6. 对烷基铵离子在粘土压片中的扩散做了研究。方法是：使压片表面与同位素标记盐接触，经过适当时间后，用切片机将压片切开，然后依次测量这些压片薄片的放射性。设式(65)可以描述此扩散过程，每个薄片的厚度是 $40\mu m$；从干粘土的暴露表面算起，朝里数到第15片的放射性是起始值的1%，试估算需要多长的扩散时间？在此条件下，甲基铵与三甲基铵阳离子的扩散系数分别为 7.03×10^{-12} 和 $2.65\times10^{-10}cm^2/s$*。

7. 设将相隔4cm的两容器插入装在Petri氏培养皿中的琼脂凝胶中。往两容器里分别同时倒入 $Pb(NO_3)_2$ 与 Na_2CrO_4 溶液，若 Pb^{2+} 和 CrO_4^{2-} 在琼脂中的扩散系数分别是 0.657×10^{-5} 和 $0.752\times10^{-5}cm^2/s$，问在凝胶里何处形成 $PbCrO_4$ 沉淀？如果容器里有 $Fe^{3+}(D=0.434\times10^{-5}cm^2/s)$ 和 $Fe(CN)_6^{4-}$ $(D=0.557\times10^{-5}cm^2/s)$，在何处形成普鲁士兰沉淀？

8. 用圆规对图1.11中的絮块作一内接圆，这样一种标线可以用来确定絮块的平均直径。试比较此内接圆的直径与絮块里原质点的直径。此项比值和 $n=76$ 时按无规行走模型形成的絮块所得之比值相比较将有何不同？比较这两种模型的特点以说明在这两种情形下絮块半径与原质点半径之相对大小。

9. 人血纤蛋白溶酶原和血纤蛋白溶酶 $(\rho=1.40g/cm^3)$ 的分子量及沉降系数如下：

	血纤蛋白溶酶原	血纤蛋白溶酶
M(g/mole)	81,000	75,400
20°C时之 s(S)	4.2	3.9

(a)计算每种物质的扩散系数。

(b)作一张象图3.8那样的图，定量地表示这些蛋白质最初的薄带如何随时间变宽，至少要画出三个不同的时间。

10. 在不同条件下，用离心作用从脱脂乳中分离出质点大小不

* 原文为 $2.65\times10^{-11}cm^2/s$，现据原始文献订正——译者注。

同的两种胶体（酪素胶团）。这两种制品的沉降系数与扩散系数如下：

制 备 条 件	$D\times10^8$(cm²/s)	$s\times10^{13}$(s)
5min(在5,000rpm)	0.97	2200
40min(在20,000rpm)	2.82	800

假定分散相之 $\rho=1.43$g/cm³，计算这两种胶团级分每个质点的质量及摩尔质量。

11. 以下数据是金的水分散体在重力作用下达到沉降平衡时，金质点数（用 $\log_{10}$ 表示）与液面下深度间的关系：

深度(mm)	4.44	5.06	5.67	6.30	6.90	7.53	8.15	8.65
$\log n$	10.36	10.51	10.63	10.75	10.89	11.05	11.22	11.39

将金质点看作是等效球，计算其半径($\rho_{Au}=19.3$g/cm³)。

12. 在20℃平衡时，在离心机中烟草斑纹病毒（TMV）的浓度对数值对离转轴距离之平方作图是一直线。当分散体在6,185rps下离心时，若 $r^2=44.0$cm² 处，$\ln c=-1.7$；$r^2=41.2$cm²处，$\ln c=-2.8$；求出TMV质点的分子量。(TMV的密度是1.36g/cm³。)

13. 证明将式（52）展开（见附录A）得到式（53）。还证明式（67）与（75）积分后，分别得到式（68）与（76）。

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题1：W.F.Sullivan and A.E.Jacobson, *Symposium on Particle Size Measurement*, ASTM Publication No.234, 1959.

题2：R.R.Rueckert, *Virology* 26:345 (1965).

题3：J.Vinograd, R.Bruner, R.Kent, and J.Weigle, *Proc.Natl.Acad.Sci.U.S.* 49:902(1963).

题4：H.Hasser, in *Water, a Comprehensive Treatise*, Vol.4 (F.Franks, ed.), Plenum Press, New York, 1975, Chapter 4.

题6：R.G.Gast and M.M.Morfland, *J. Colloid Interface Sci.* 37:80 (1971).

题7：R.E.Lee and F.R.Meeks, *J.Colloid Interface Sci.* 35:584(1971).

题9：G.H.Barlow, L.Summaria, and K.C.Robbins, *J.Biol. Chem.* 244:1138 (1969).

题10：C.V.Morr, S.H.C.Lin, R.K.Dewan, and V.A. Bloomfield, *J. Dairy Sci.* 56:415 (1973).

题11：C.M.McDowell and F.L. Usher, *Proc. Roy. Soc. London* 138A:133(1932).

题12：F.N.Weber, Jr., R.M. Elton, H.G. Kim, R. D. Rose, R.L.Steere, and D.W. Kupke, *Science* 140:1090 (1963).

参 考 文 献

[1] R.B.Bird, W.E.Stewart, and E.N.Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960.

[2] E.J.Cohn and J.T. Edsall, *Proteins, Amino Acids and Peptides*, American Chemical Society Monograph, reprinted by Hafner Publ.,New York, 1965.

[3] J.M.Dallavalle, *Micromeritics*, Pitman, New York, 1948.

[4] A.Einstein, *Investigations in the Theory of the Brownian Movement*, Dover, New York, 1956.

[5] K.J.Mysels, *Introduction to Colloid Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1959.

[6] T.Svedberg and K.O.Pederson, *The Ultracentrifuge*, Oxford University Press, London and New York, 1940.

第四章　渗透平衡与Donnan平衡

§4.1　引　言

本章主要讨论胶体体系的渗透压。详细考察渗透现象的主要原因有二：其一，对于能用渗透压法的体系，这是鉴定分散质点，尤其是分子量的最可靠方法之一；其二，本章所讨论的很多内容对于光散射（第五章）和单分子层（第七章）也是适用的。

对于正在学习胶体与表面化学课程的多数学生来讲，渗透压已是他们熟悉的题目。在普通化学课程里无疑要讲到渗透压，因为稀溶液的渗透压和理想气体的压强相似。同样，在物理化学里，作为溶液热力学的直接应用也要讨论渗透压。本章中将再次回顾与讨论这些方面，但估计要比普通的物理化学课程深入得多。

我们对渗透压的讨论先从考察理想溶液的这项性质开始，着重讲渗透压是测定胶体分子量的一种手段。然后依次考察稀的非理想胶体、不太稀的非理想胶体、稀的带电胶体和不太稀的带电胶体的渗透现象。

这是本书第一次有机会谈到带电胶体。本章的一个重要方面，就是引入胶体质点可以带电这个概念。这本书的最后三章，几乎全是从不同方面讨论带电体系。低分子量电解质对带电胶体渗透压的几项作用，和我们在第九、十、十一章中详细讨论的盐效应是完全一致的。

§4.2　其他依数性质

沸点、凝固点、蒸气压和渗透压这些溶液特性统称溶液的依

数性质。我们暂不直接讨论渗透压，而先考察其它三种依数性质，以便有一个总的印象。所有依数性质都是从同一热力学研究中得出的，这是下一节讨论的题目。它们的共同特点是和溶剂的某些特性有关，但与溶质本性无关。溶质只是通过其质点数目来影响所考虑的依数性质之数值。

在讨论渗透压之外的依数性质时，我们假定溶质不挥发，并且不和溶剂形成固体溶液。另外，我们只考虑溶液浓度很稀的情况，这样可以不作活度校正。整个这一章都用下标1和2分别表示溶剂与溶质。目前，我们只考虑有一种溶质。将来有第二种溶质存在时，用下标3表示之。

对于理想溶液，组分 i 的蒸气压 p_i 与该组分的摩尔分数 x_i 及纯液体的蒸气压 p_i^0 的关系用 Raoult 定律表示：

$$p_i = x_i p_i^0 \tag{1}$$

因为实际溶液的 x_i 总是小于1，所以溶液中各组分的蒸气压必小于纯液体的。蒸气压降低的数值 Δp_i 是

$$\Delta p_i = p_i^0 - p_i = p_i^0(1 - x_i) \tag{2}$$

若只有两个组分，则 $1 - x_1 = x_2$，于是

$$\Delta p_1 = p_1^0 x_2 \tag{3}$$

这种形式的 Raoult 定律，强调蒸气压的降低取决于溶剂的本性和溶质的浓度。对于两组分溶液，

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1} \tag{4}$$

式中，n 是所指组分的摩尔数。对于稀溶液，$n_2 \ll n_1$，式（4）中的近似式成立。合并式（3）与式（4），对于稀溶液得到以下结果：

$$n_2 = n_1 \frac{\Delta p_1}{p_1^0} \tag{5}$$

这种形式的 Raoult 定律着重表明：测出稀溶液中溶剂蒸气压的降低值，可以确定溶质的摩尔数。

由于这种蒸气压降低，不挥发溶质的溶液沸点较纯溶剂的高。热力学关系用于此种情况得出

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_v^0}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^0}\right) \tag{6}$$

式中，T_b^0 是纯溶剂的沸点，T_b 是溶液的沸点，ΔH_v^0 是纯溶剂的蒸发热，R 是气体常数。象所有的热力学公式一样，在这个公式里 T 总是用 Kelvin 温度表示。因为只有两个组分，所以

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \simeq -x_2 \tag{7}$$

将对数展开（附录 A），因为我们考虑的是稀溶液，故只保留头一项，即得上面的近似式。在此种情况下，溶液与溶剂的沸点差 ΔT_b 很小，故乘积 $T_b T_b^0 \simeq T_b^{0\,2}$。将此结果与式(6)和式（7）合并，得

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^{0\,2}}{\Delta H_v^0} x_2 \tag{8}$$

我们看到，沸点的升高取决于溶剂性质和溶质浓度。对稀溶液，式（4）的近似式成立，把所有由溶剂决定的参数并在一起，即得到式（8）的一种很方便的工作形式：

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^{0\,2} m_2}{\Delta H_v^0 1000/M_1} = k_{b,1} m_2 \tag{9}$$

此式中的 m_2 是每千克溶剂中溶质的摩尔数，或溶液的重量摩尔浓度，M_1 是溶剂的分子量。合并的常数 $k_{b,1}$ 叫做沸点常数，许多溶剂的 $k_{b,1}$ 值已制成表。

再次利用式（4）的稀溶液近似式，则沸点升高表示式可以写成

$$n_2 = \frac{n_1 \Delta H_v^0}{RT_b^{0\,2}} \Delta T_b \tag{10}$$

此种形式强调，测量溶液之沸点升高是测定溶液中溶质质点数的一种方法。

能够计算沸点升高的热力学关系式，亦能求出溶液的凝固点降低值。事实上，对于一个组分（上述这些例子中是溶剂）在两相中的任何一种分配平衡，这些关系式的理论根据都是适用的。两相中的一相是纯溶剂，另一相是溶液，就数学形式而言，物理的状态的类别并不重要。因此，我们可以仿照式（6），（9）和（10），直接写出凝固点降低公式，只要考虑到 ΔT_f 为负值：

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta H_f^0}{R}\left(\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T_f^0}\right) \tag{11}$$

$$\Delta T_f = -\frac{RT_f^{0\,2} m_2}{\Delta H_f^0 1000/M_1} = k_{f,1} m_2 \tag{12}$$

和

$$n_2 = -\frac{n_1 \Delta H_f^0}{RT_f^{0\,2}}\Delta T_f \tag{13}$$

在这些式子中，ΔH_f^0 是溶剂的熔化热（固态→液态），T_f^0 是纯溶剂的凝固点，T_f 是溶液的凝固点，合并常数 $k_{f,1}$ 是溶剂的凝固点降低常数。$k_{f,1}$ 值亦已制成表以便于应用。

本节并不想深入总结渗透压之外的依数性质，其目的是指出，自各种依数性质的测量，可以求出溶液中溶质质点数。有时候只要知道依数性质的大小就够了，但更多的是通过这一步进而求出溶质的分子量。这是 ΔT_f 和 ΔT_b 实验很常见的用途。根据溶液的配制或是溶液蒸发后的残渣重量，在指定的一份溶液里的溶质重量差不多总是个已知量。倘若同一溶液中溶质的重量和摩尔数均已知道，则二者之比即是溶质的表观分子量。冠以“表观”二字，是考虑到发生解离与溶剂化这类效应（这里只提两种）的可能。本节的第二个目的，是指出依数性质——渗透压除外——一般不能用来测定胶体大小范围质点的分子量。为了定量地说明这点，我们考虑下面的具体例子。设有一单分散胶体的水溶液，其质点的分子量为 M_2。具体地说，我们来考虑胶体溶质占1.0%（重量）的溶液的依数性质。表4.1列出水的几个有关的常数，以

及属于胶体范围的不同 M_2 值引起的蒸气压降低、沸点升高和凝固点降低的数值。大多数学生曾经用其中的一种测量方法做过分子量的测定。回忆当时的经验时应该强调：即使是表 4.1 中最有利的情况，也存在着许多实际困难。当然，提出这张表时对溶剂

表4.1 计算依数性质所需水的物理常数[a]

p_1^0(25°C)23.8 torrs $k_{b,1}$: 0.514 deg kg mole^{-1} T_b^0:373K $k_{f,1}$: 1.855 deg kg mole^{-1} T_f^0: 273 K				
	M_2(g/mole)			
	10^3	10^4	10^5	10^6
Δp_1(torrs)	4.33×10^{-3}	4.33×10^{-4}	4.33×10^{-5}	4.33×10^{-6}
ΔT_b(K)	5.19×10^{-3}	5.19×10^{-4}	5.19×10^{-5}	5.19×10^{-6}
ΔT_f(K)	1.87×10^{-2}	1.87×10^{-3}	1.87×10^{-4}	1.87×10^{-5}

[a] 溶质分子量不同时，1%水溶液（理想）的 Δp_1、ΔT_b 和 ΔT_f 的计算值。

和浓度的选择都是任意的。可以设想，作出不同的选择，也许能使表中一种或多种 Δ 数值增大一个数量级左右。即使如此，利用这些依数性质可以测定的分子量上限，在最佳条件下不过是 1,000上下。

欲使这种数据能用以测定胶体质点的分子量，显然需要一种更灵敏的计数质点的方法。正是第四种依数性质即渗透压，能将这些测定分子量的计数方法扩大用于胶体大小范围。

§4.3 渗透压理论

对于多组分相平衡的热力学处理，化学势是个很有用的量。组分 i 的化学势 μ_i 是该组分在恒温恒压下的偏摩尔 Gibbs 自由能：

$$\mu_i=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j\neq i}} \qquad (14)$$

虽然化学势的这种数学定义的表示法有点累赘，但是其物理意义很清楚。化学势是描述每摩尔 i 组分引起的体系Gibbs自由能改变的一个系数，此时温度，压强和 i 以外的所有其他组分的摩尔数皆保持不变。虽然它用摩尔表示，但应注意 μ_i 是一个微分量。也就是说：在指定的 p,T，和 n_j 下横切一个表示 G 的复合平面，得到 G 随 n_i 变化的曲线，μ_i 就是此曲线的局部斜率。对于纯物质，μ_i 与每摩尔该物质的 Gibbs 自由能相同。目前，我们把纯物质当作 μ_i 的标准态，用符号 μ_i^0 表示之。

化学势在相平衡问题中的重大功用，自下述讨论即可看出。在敞开体系里，任一组分的摩尔数可以增加或者减少。作为一个整体，体系的 Gibbs 自由能的变化可表示成以下诸项之和：

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} dn_i \quad (15)$$

此式可以写成

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (16)$$

式(16)是将化学势的定义及两个大家熟悉的关系式

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S \quad (17)$$

和

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V \quad (18)$$

代入式(15)中得出的。对于恒温恒压下的平衡，式(16)右方前两项为零，故此式简化成

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (19)$$

若整个体系由几个不同的相构成，我们用希腊字母 α，β，…，作为下标区分之，于是可以写成

$$dG = dG_{\alpha} + dG_{\beta} + \cdots \tag{20}$$

最后，平衡条件要求

$$dG = 0 \tag{21}$$

因此，两相间的平衡意味着

$$dG = 0 = dG_{\alpha} + dG_{\beta} = \sum_{i} \mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} + \sum_{i} \mu_{i\beta} dn_{i\beta} \tag{22}$$

也就是说，对于每个组分，下式成立：

$$\mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} + \mu_{i\beta} dn_{i\beta} = 0 \tag{23}$$

若假设整个体系只有两相，根据物质守恒这一前提，任一物质在一相之所失必为另一相所得：

$$dn_{i\alpha} = -dn_{i\beta} \tag{24}$$

联合式(23)与(24)，即可得出结论：在恒温恒压下相平衡的条件是

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \tag{25}$$

每种组分的化学势在所有平衡相中都应相等。然而，各个组分的化学势一般并不相等，认识到这一点很重要。

上述论证对平衡相的本性未作任何规定。从根本上讲，正是这种普遍性使得这四种依数性质很相似。除液-气和液-固平衡外，式(25)亦可用于图 4.1 所示体系中的平衡。此图示意地表示两个液相——一是溶液，另是纯溶剂——被一称做半透膜的隔板隔开。半透膜在许多方面是渗透压法的主要特征所在，稍后对此还要详谈，现在只须知道半透膜是一种能透过溶剂，但不能透过

溶质的膜。因此，图 4.1 中的半透膜能防止两种液体相混，同时又可使膜的两边达到平衡。

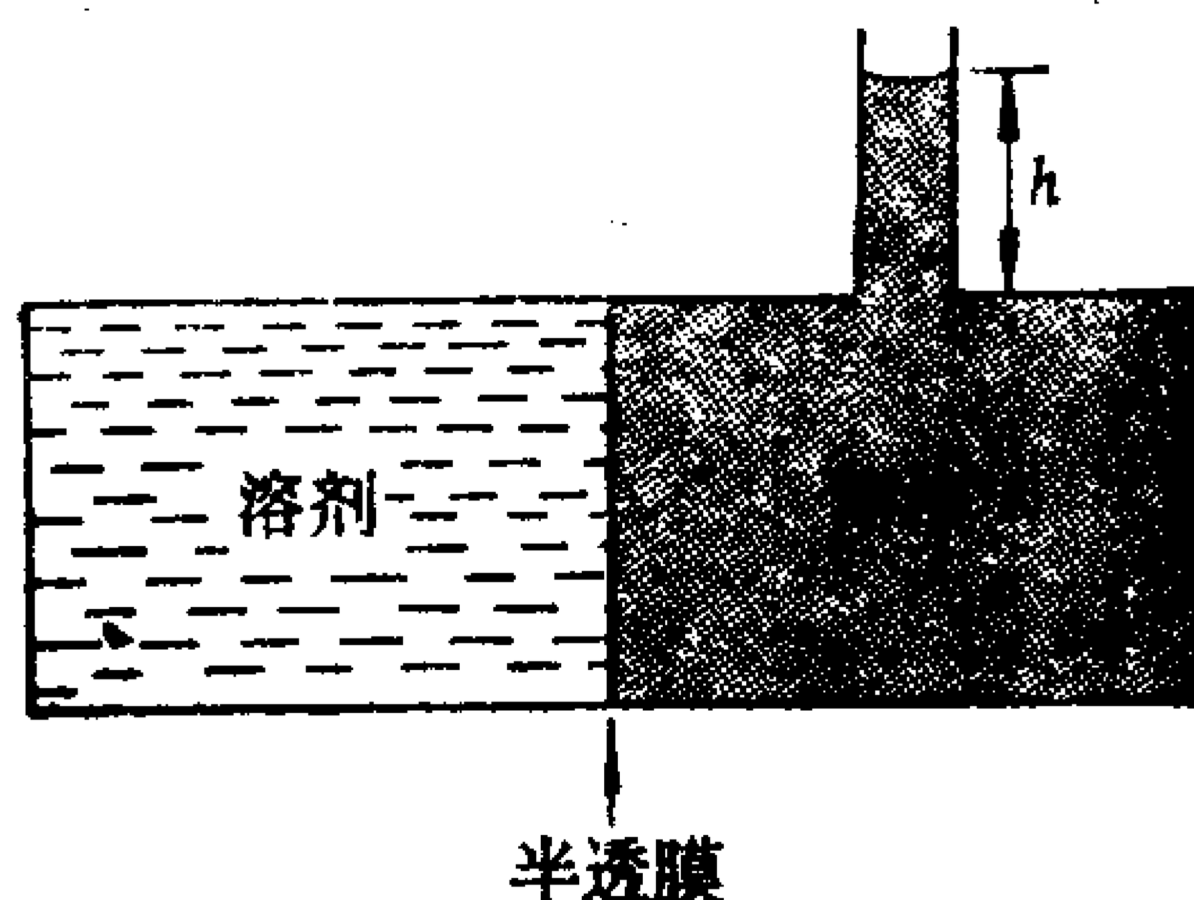


图4.1 渗透压实验示意图

为了使象图 4.1 所示那种装置中的溶剂与溶液处于平衡，溶液那边的压强必须比溶剂的高，高出部分的压强即是溶液的渗透压。若无外加压差，溶剂将通过膜扩散，直至溶液一边产生平衡的静水压头为止。为防止溶剂流入后造成溶液浓度过稀，产生压头的液柱直径通常是很细的。下一节我们再回过来讨论渗透压实验的细节，但是首先先要建立渗透压与溶液浓度间的理论关系。

因为渗透压实验里膜的两边处于眞正的等温平衡，故溶剂在膜两边的化学势必定相等。在纯溶剂一边，μ_1 等于 μ_1^0。根据式(25)的平衡准则，在膜的溶液边溶剂的化学势也应等于同一数值。至于二者如何能够相等，我们应该考察关于化学势的另外一些关系式。

关于化学势的最基本公式，大概是把组分 i 的化学势和它在溶液中活度 a_i 联系起来的公式：

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \tag{26}$$

a_i 暂用摩尔分数表示。因此，我们看到：当 a_i 近于 1 时，μ_i 趋近于 μ_i^0。再有，因为 μ_i 是偏摩尔 Gibbs 自由能，式(18)对 μ_i 也适用，只要把 V 换成组分 i 的偏摩尔体积 $\bar{V}_i$：

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n} = \bar{V}_i \tag{27}$$

设将这些关系式用于液体混合物与其蒸气间的平衡。平衡时，每一组分在液相与蒸气相中的 μ_i 值必定相等。因此

$$\mu_{1,L}=\mu_{1,V} \tag{28}$$

或

$$\left(\frac{\partial\mu_{i,L}}{\partial p}\right)_{T,n}=\left(\frac{\partial\mu_{i,V}}{\partial p}\right)_{T,n}=\bar{V}_i=\frac{RT}{p_i} \tag{29}$$

上式中的最后等式假定蒸气是理想的。若用式(26)求出上式的左边，则得

$$RT\partial\ln a_i=RT\frac{\partial p_i}{p_i} \tag{30}$$

大家还记得，当 $a_i=1$ 时 $p_i=p_i^0$，即纯液体的蒸气压，所以式(30)可积分得到

$$a_i=\frac{p_i}{p_i^0} \tag{31}$$

这个关系式是活度的基本定义。另外，若溶液是理想的，则 $a_i=x_i$，式(31)就是 Raoult 定律。

对溶液热力学的这段简短的回顾，提醒我们有两点可以说明渗透平衡。其一，式(26)告诉我们，纯物质的化学势 μ_i^0 最大。只要 a_i 小于1，μ_i 就与 μ_i^0 相差 $RT\ln a_i$（由于 $a_i<1$，$RT\ln a_i$ 为负值)。其二，若液体上的压强超过 p_i^0，则 μ_i 大于 μ_i^0。上述两点由式(26)与(31)合在一起即可看出。这样，考虑溶剂的化学势，即可明了何以能达到渗透平衡。溶质的存在降低溶剂的化学势，这又被溶液上的正压即渗透压 π 所抵消，于是膜之溶液边最后的化学势与膜的另一边纯溶剂的化学势相等。这可用下式概括之：

$$\mu_1^0=\mu_1^0+RT\ln a_1+\int_{p_1^0}^{p_1^0+\pi}\bar{V}_1dp \tag{32}$$

为了将 π 与溶液浓度联系起来，我们必须找到积分式(32)的方法。最简单的做法是假设 $\bar{V}_1$ 为常数。因为溶液是凝聚相，其压缩率可以忽略，所以这种近似是合理的。采用此假设，将式(32)积分得到

$$\ln a_1 = -\frac{\pi \bar{V}_1}{RT} \qquad (33)$$

合并式(26)与(33)，我们可以用渗透压代替活度来表示化学势：

$$\mu_1 = \mu_1^0 - \pi \bar{V}_1 \qquad (34)$$

这个关系式在第五章很有用。

式(33)就是我们所寻求的渗透压与浓度间的关系。若溶液是理想的，我们可以用摩尔分数代替活度，于是式(33)变成

$$\ln x_1 = -\frac{\pi \bar{V}_1}{RT} = \ln(1 - x_2) \simeq -x_2 - \frac{x_2^2}{2} \cdots \qquad (35)$$

这种形式使我们想起固-液平衡和液-气平衡的类似表示式［见式(6)和(11)］中用到的展开式。因此，对于稀溶液，我们写成

$$x_2 = \frac{\pi \bar{V}_1}{RT} \qquad (36)$$

或

$$n_2 = \frac{n_1 \pi \bar{V}_1}{RT} = \frac{\pi V_1}{RT} \qquad (37)$$

式中的 V_1 是溶液中溶剂的体积 $n_1\bar{V}_1$。此关系式叫作 van't Hoff 公式(纪念 J.H.van't Hoff，获诺贝尔化学奖的第一人，1901)，它与理想气体定律的形式相似，并且象理想气体定律一样是个极限定律，只有在 $\pi \to 0$ 或 $n_2/V_1 \to 0$ 的极限情形下才完全正确。式(37)表明，象其他依数性质一样，渗透压实验提供了测定溶液中溶质质点数的方法。若溶液中溶质的重量亦属已知，知道质点数即可求出分子量。作为一个数字例子，我们可以计算表 4.1 中讨论的1%胶体水溶液的渗透压。在25℃，浓度为1%时，式(37)可写成

$$\pi(\text{atm}) = \frac{(0.082)(298)}{(M_2)(0.099)} = \frac{247}{M_2} \qquad (38)$$

M_2 是溶质的分子量。以毫米汞柱为单位，则写成

$$\pi(\text{mm 汞柱})=\frac{247}{M_2}\text{atm}\times\frac{760(\text{mm汞柱})}{1\text{ atm}}=\frac{1.88\times10^5}{M_2} \quad (39)$$

如以毫米溶液柱为单位，则

$$\pi(\text{mm 溶液柱})=\frac{1.88\times10^5}{M_2}\times\frac{\rho_{Hg}}{\rho_{溶液}}=\frac{1.88\times10^5}{M_2}\times\frac{13.5}{1.0}$$

$$=\frac{2.53\times10^6}{M_2} \quad (40)$$

式(40)中的最后数字是假定了溶液密度与水相同,等于 1.0 克/厘米^3。这项最后结果指出：分子量为 10^3,10^4,10^5 和10^6 的溶质,其1%水溶液的渗透压分别为2530,253,25.3 和 2.53 毫米液柱。象4.1中的计算一样，这里的计算也假定1%溶液是理想的。举出此数字例子的目的在于表明：就同一溶液而言，渗透压的数值比起其他依数性质要大出很多。

单位重量溶质的依数性质皆随溶质分子量增加而减小。由于渗透压的数值大得多，依数性质中唯有它才能用于测定胶体溶质的分子量。

§4.4 渗透压实验法

进行渗透压实验，需要配制溶液、找到合适的半透膜、达到等温平衡并测量平衡压强。除了指出胶体溶质产生的渗透压大得足可测量之外，我们对渗透压法的实验方面尚未做过任何讨论。现在我们来做这件事。

首先，必须找到合适的溶剂和膜。溶剂应能溶解足够多的溶质，以产生足够大的渗透压。在较高浓度下测得的结果可以外延至零浓度，这样就不必担心非理想性的影响。我们将在 § 4.5 中讨论外延方法。溶剂粘度尽量低，以减少达到平衡所需的时间。

在渗透压实验中，勿使材料受到沾污很重要。例如，假定溶

剂中含有少量杂质，而且它象胶体溶质一样不能透过膜。那末，就渗透压而言，杂质和胶体一样也会产生渗透压。因为渗透压反映的是存在的质点数，极少量的低分子量杂质所包含的质点数可以和分子量很高的稀胶体溶液一样多，甚至更多。这样得到的分子量可以有相当大的误差。如果采用不同的膜材料研究同一个体系，问题可以得到澄清。可以设想另一种膜对杂质是可透过的，这就使得同一个胶体得出的表观分子量不同。我们已从溶剂的角度讨论了杂质问题，实际上胶体更有可能成为杂质的来源，因为胶体常常难以纯化。我们将在关于平均分子量(§4.7)、带电胶体(§4.9)和渗析(§4.11)的几节里讨论这一问题的另外几个方面。

渗透压法的困难大多出在膜上。对于任意组合的一对化学物质，还没有一种通用的方法能挑选出一种只能透过一种组分、而不能透过另一个组分的膜材料。但是，分子量很高的组分一般较易被阻留，因此在这方面较为有利。膜必须很薄，以便能以适当速度到达平衡；同时，膜必须坚固得足以经受住膜两边可能存在的相当大的压差。用适当的膜的机械支持物通常可以解决、至少是部分地解决这个问题。更为严重的一个问题，是制备一个没有丝毫缺陷的薄膜，因为这种缺陷会构成两隔室间的"漏洞"，从而使实验结果完全报废。膜的一个特点，是它们显示所谓不对称压强的倾向。也就是说，即使膜两边全是溶剂，两边仍可能有平衡压差存在。此不对称性应加以测量，作为"空白校正"予以扣除。

平衡渗透压法是热力学现象。因此，不论膜用以阻留溶质的机理是什么，对结果没有影响。从平衡研究也不能了解阻留的机理。很容易想象：某些溶质，尤其是胶体大小的溶质是由于筛分作用而被阻留。也就是说，分子只不过是由于太大，不能通过膜材料的孔。另一种可能的机理是膜显示选择性溶解，意思是膜溶解溶剂，但不溶解溶质。这样，溶剂能通过膜而溶质被留下。对于带电质点可以有类似的机理，此时膜排斥(从而阻留住)带特定电荷的质点。

在渗透压实验中使用过很多种不同的材料。各种形式的玻璃纸和动物膜大概是最常用的膜材料。其他各种聚合物，包括聚乙烯醇，聚胺基甲酸酯和聚三氟氯乙烯，以及象沉淀在多孔载体上的 $CuFe(CN)_6$ 这种无机物也都用过。

一旦选定了合适的膜和溶剂，就要设计一种能在等温条件下测量平衡压强的实验装置。业已设计出许多仪器，两种很有启发性的装置如图4.2所示。图4.2(a)的仪器里有一个溶液隔室，在它装膜的一端开口较大，另一细端装上毛细管。然后将整个溶液室浸在盛有溶剂的管子里。装配完毕后立即将整个装置放入恒温浴中，以便平衡。

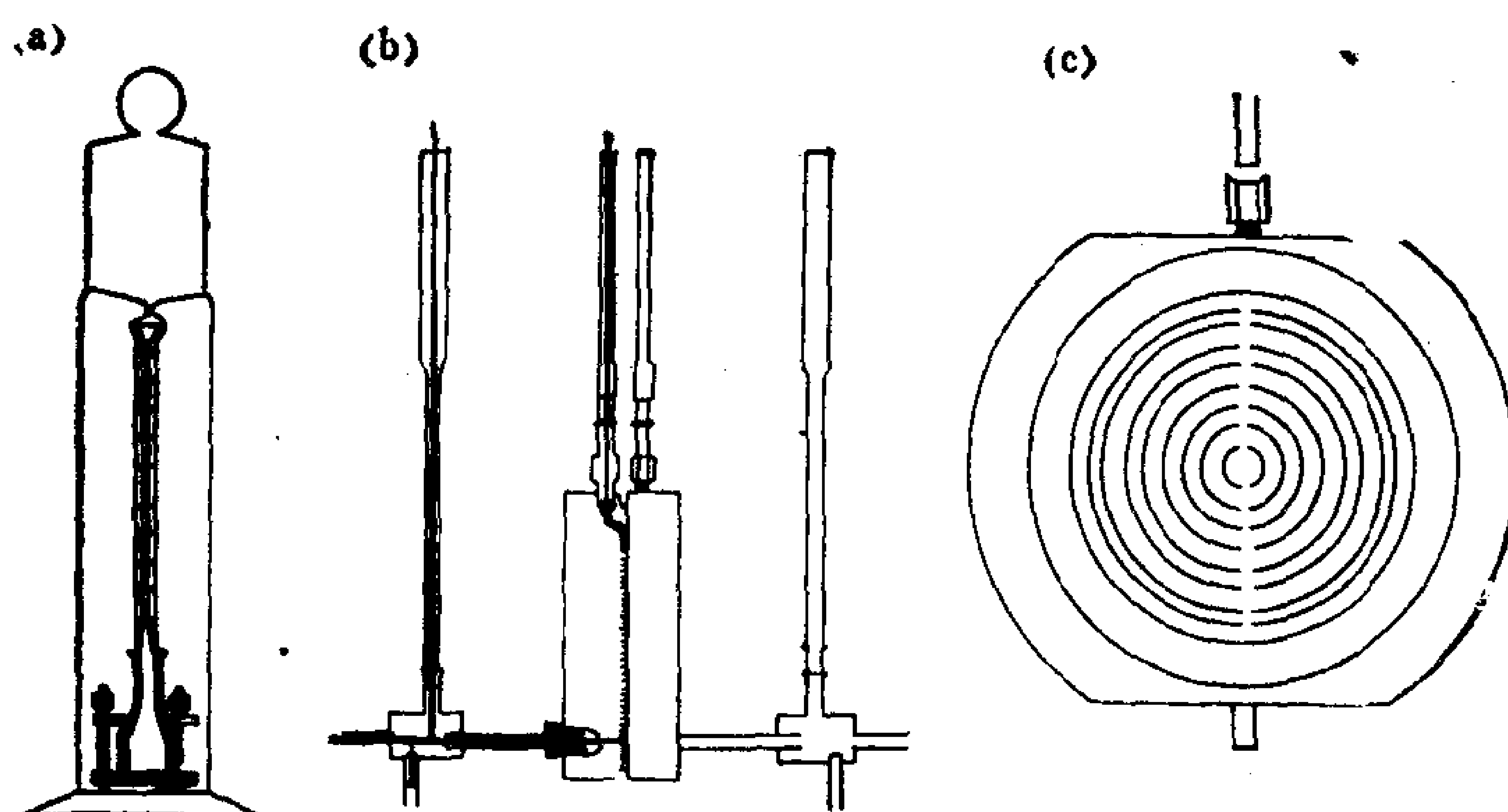


图4.2 两种渗透计

(a)溶液室浸在溶剂中[引自 D.M.French and R.H.Ewert, *Anal. Chem.* 19:165(1947)。]；(b)溶液与溶剂占用中央部件两边的槽，详见(c)。[引自 R.M.Fuoss and D.J.Mead, *J.Phys.Chem.* 47:59(1943)。]

渗透计的另一种设计的装置图如图4.2(b)所示，其细节见图4.2(c)。膜被紧紧压在两个带槽的平面之间，一边的槽里是溶剂，另一边是溶液。槽与加料管和产生压头的毛细管相连。这种仪器里所用的液体体积很少，而液体间的接触面很大。

在上述讨论中我们曾多次指出：能够使得平衡尽快达到的实

验条件很重要，这暗示到达渗透平衡很慢。在有些情况下，需一周之久方达平衡。为了缩短实验时间，提出了基于测量到达平衡的速率的方法。对于这种方法，图4.2(b)的渗透计特别适用。在连续测量时，膜的溶液边的毛细管用溶液装到某个起始位置，它高于或低于弯月面的平衡位置，尔后在不同时间测量液柱的高度。结果是上升与下降曲线汇聚在同一点，此值等于平衡渗透压，其情形如图4.3所示。接近平衡时，到达平衡的速率变慢。因此，希望夹着眞实值的两条线尽可能靠近，以充分利用这种趋近平衡的外延法的优点。如果计划得当，用这种动态法可以大大缩短渗透实验的时间。

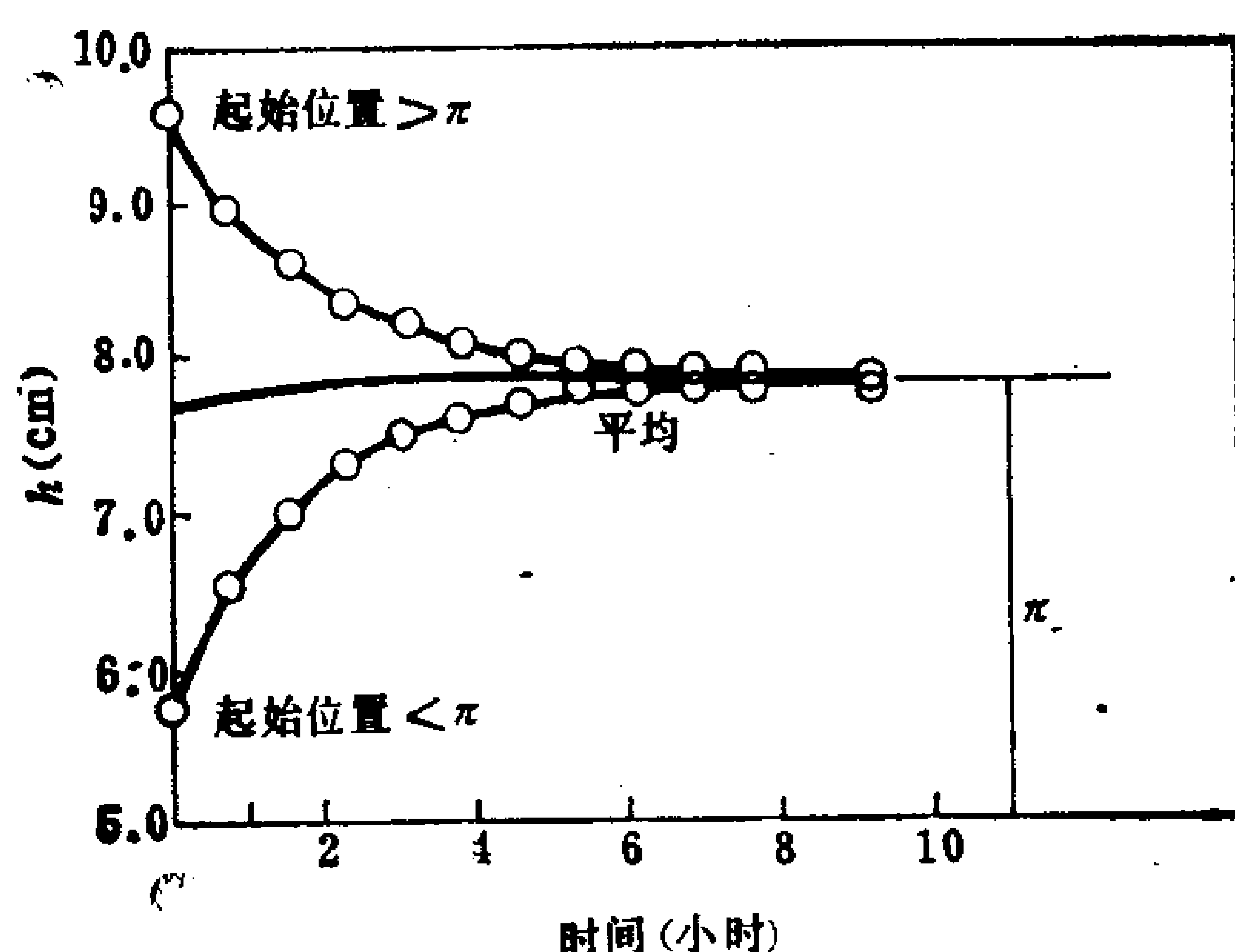


图4.3 起始位置高于和低于液柱平衡高度时，表示向渗透平衡趋近的数据图(引自Bonnar等[2])。

一旦达到平衡，剩下的就是测量两液面的高度差。这里要指出的一个很重要的因素是：使用毛细管是为了尽量减少稀释效应。这意味着除非仪器里要测量的是仔细匹配的两根毛细管中的液面高差，否则必须考虑毛细管上升的校正。关于毛细管上升，

我们将在§6.6中详细讨论。最后，除了理论上要求等温条件之外，渗透压实验恒温要好，还有一个极其重要的实际原因。仪器里与毛细管相连的液体体积很大，因此它具有液体温度计的特点：弯月面位置对温度的波动十分敏感。

§4.5 非理想溶液的渗透压

在§4.3中得到式(33)之后，我们放弃了对渗透压的最一般性讨论，采用了更为简单的理想性假设。理想结果用于实际溶液只限于无限稀释的情形。本节目的，是探讨将式(33)推广到非理想溶液，或更具体些，推广到浓度大于无限稀释的溶液。

鉴于溶液的渗透压和气体的压强-体积-温度关系都用同一形式的关系式[式(37)]表示，以处理非理想气体的同一方式来处理非理想溶液似属合理。n 摩尔实际气体的行为，可以用以下形式之一的幂级数表示：

$$\frac{pV}{nRT}=1+Bp+Cp^2+\cdots \tag{41}$$

或

$$\frac{pV}{nRT}=1+B\left(\frac{n}{V}\right)+C\left(\frac{n}{V}\right)^2+\cdots \tag{42}$$

这种类型的公式称为维利公式，所包含的常数叫作维利系数。第二维利系数 B 描述对理想性最初的偏离。应该指出：式(41)与(42)中的 B 具有不同的数值，但又有一定的关系，虽然两个式子中用的是一个符号。读者在使用象 B 这一类量的文献数值时，应特别注意所涉及的公式形式，尤其是单位。维利系数与温度有关，且随不同气体而变。显然，当 $p\to 0$ 或 $n/V\to 0$ 时，式(41)与(42)都简化成理想气体定律。最后，读者可能还记得，式(42)中的第二维利系数与范德华常数 a 和 b 间有如下关系：

$$B=b-\frac{a}{RT} \tag{43}$$

这一关系指出：气体的第二维利系数起因于气体分子的有限大小和分子间的相互作用，因为 b 与 a 分别来自这两项。

把这些概念推广到非理想溶液，对所得到的幂级数可以有相似的论点：

1. 我们主要关心的是第二维利系数，因为我们把注意力集中在对理想性的最初偏离上。
2. 除了温度和体系的本性外，B 的数值还部分地取决于所选用的浓度单位。
3. 在无限稀释的极限情形，渗透压的维利公式必然还原为van't Hoff 公式。
4. 可以预料，第二维利系数反映分子的有限大小和相互作用。

上述各点在下面将继续讨论。

将上述考虑推广到非理想溶液渗透压的最简易的方法是回到式(35)，此式把 π 表示成摩尔分数的幂级数。但是，式(35)适用于理想溶液，因为在第一步用摩尔分数代替活度时，作了理想性的假定。为了使形式不变而又能用于非理想溶液，我们在每个浓度项上加上一个校正因子，使此级数也能用于非理想溶液：

$$\frac{\pi \bar{V}_1}{RT} = A' x_2 + \frac{1}{2} B' x_2^2 + \cdots \tag{44}$$

对于理想溶液，系数 $A', B', \cdots$，必定全都等于1，以复原为式(35)。鉴于 van't Hoff 公式是一个极限定律，对于一切溶液，系数 A' 应等于1。因此，式(44)变成

$$\frac{\pi \bar{V}_1}{RT} = x_2 + \frac{1}{2} B' x_2^2 + \cdots \tag{45}$$

我们接下来考虑，把式(45)中的摩尔分数单位变换成单位体积中重量 c 这一浓度单位。自表2.2可知，对稀溶液这两种单位有以下关系：

$$x_2 = \frac{\bar{V}_1}{M_2} c \tag{46}$$

将此结果代入式(45)，得

$$\frac{\pi \bar{V}_1}{RT}=\frac{\bar{V}_1}{M_2}c+\frac{1}{2}B'\left(\frac{\bar{V}_1}{M_2}\right)^2c^2+\cdots \tag{47}$$

式(47)可重新整理，得

$$\frac{\pi}{RTc}=\frac{1}{M_2}+\frac{1}{2}\frac{B'\bar{V}_1}{M_2^2}c=\frac{1}{M_2}+Bc \tag{48}$$

注意，和式(2.66)用过的方法一样，这种写法降低方程的方次。式(48)提示，π/RTc 对 c 作图应是直线，其截距和斜率的意义：

$$截距=\left(\frac{\pi}{RTc}\right)_0=\frac{1}{M_2} \tag{49}$$

$$斜率=B=\frac{1}{2}\frac{B'\bar{V}_1}{M_2^2} \tag{50}$$

π/RTc对 c 的图是表示渗透压结果的最常见的形式。

注意，截距值即无限稀释时的 π/RTc 值，服从 van't Hoff 公式[式(36)]。在无限稀释时，即使非理想溶液也还原为这一极限。照式(42)类推，斜率值称做第二维利系数。注意，第二维利系数由两个因子组成：B' 与$\frac{1}{2}\bar{V}_1/M_2^2$。系数 B' 描述溶液对理想性的最初偏离；对于理想溶液，B' 为1。至于常数$\frac{1}{2}\bar{V}_1/M_2^2$，是由于把摩尔分数转换成实际浓度单位*而产生的。虽然我们关心的主要是非理想性的校正，但进行讨论时不是按 B' 而是根据 B，因为 B 是直接测得的量。

图4.4(a)与(b)是 π/RTc 对浓度作图的两个例子。其中，(a)中的数据全都表示同一溶质(醋酸纤维素)的不同分子量级分的丙酮溶液。曲线上标出的参数，是按式(49)算出的各级分的分子量，其范围从52,000到126,000克/摩尔。因为图中各线的斜率

* 原文错写成“把实际浓度单位转换成摩尔分数”——译者注。

基本相同，故其B值也应相同。

图4.4(b)是硝化纤维样品在三种不同溶剂中的数据。三根线的截距相同，按式(49)，这相应于分子量为1.11×10^5克/摩尔。但应注意，三条线的斜率不同，有的甚至是负值，说明B的变化可以很大。我们将在§4.7考察决定B的各种因素。

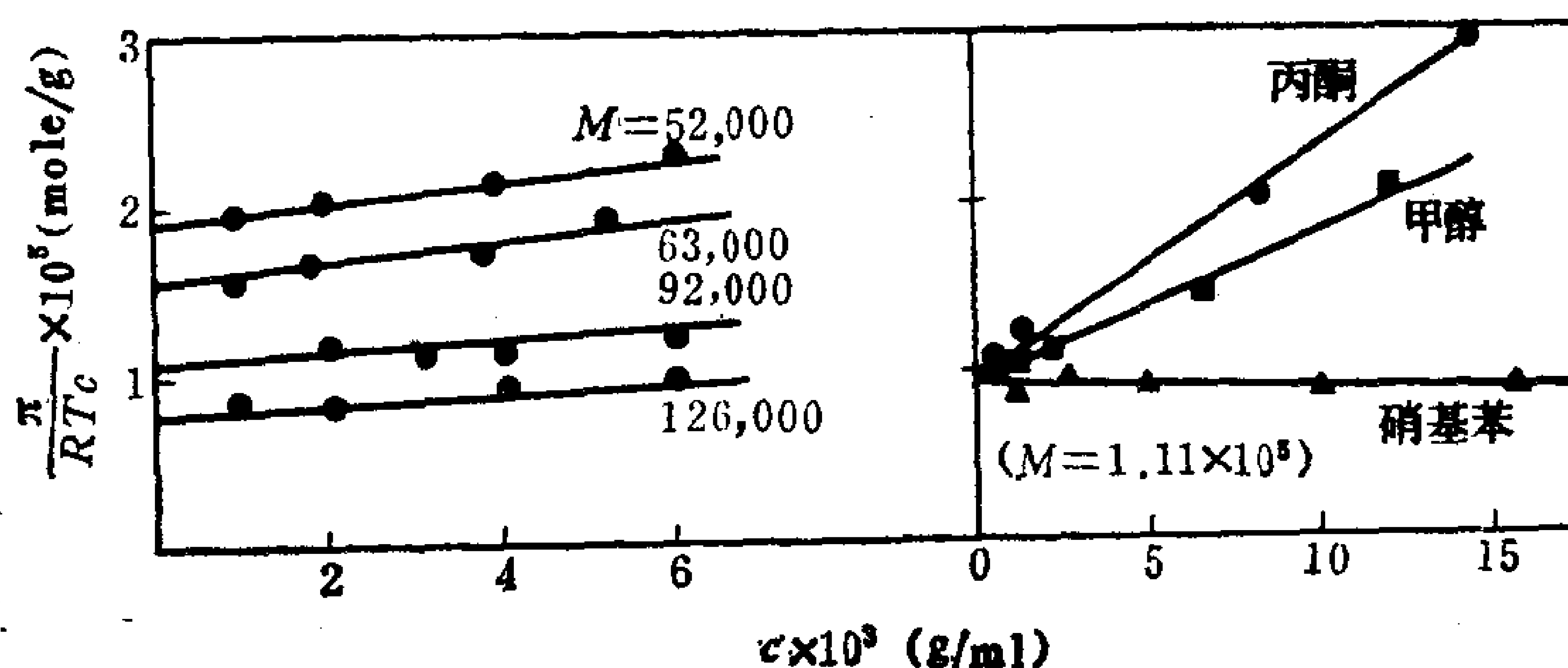


图4.4 π/RTc 对c作图

(a)醋酸纤维的不同级分在丙酮中[引自 A.Bartovics and H.Monk, *J.Am.Chem.Soc.*65:1901(1943).]；(b)硝化纤维在三种不同的溶剂中。[引自A. Dobry, *J.Chem.Phys.*32:50(1935).]

§4.6 数均分子量

如同我们在第一章看到的，多分散性对胶体溶质是相当正常的情形。在那一章我们的做法是：已知质点大小的整个分布，寻求用适当的统计参数来表征这种分布。我们对渗透压法的讨论已经表明，通过测量渗透压可以求得胶体溶质的分子量。其次，我们要考虑的是进行这种测量的样品几乎全是多分散的，从这样的实验得到的分子量是某种平均量。本节的目的是指出：对于多分散体系，渗透压实验测出的是数均分子量。为证明这一点，假定溶液是理想的。

自多分散体系得到的实验结果可表示如下：

$$\pi_{exp}=\frac{c_{exp}RT}{\overline{M}} \tag{51}$$*

π_{exp}与c_{exp}分别代表渗透压和浓度的实验值，$\overline{M}$是平均分子量。我们想要确定的是式(51)的平均方法。这个关系式适用于可观测到的量。但是，对于溶质的每一种分子量级分，可以写出完全相同的公式而注明下标 i ：

$$\pi_i=\frac{c_iRT}{M_i} \tag{52}$$

另外两个关系式是显而易见的，即实验的渗透压是各组分的压强贡献之和：

$$\pi_{exp}=\sum_i\pi_i \tag{53}$$

以及，实验浓度是各组分浓度之和：

$$c_{exp}=\sum_i c_i \tag{54}$$

其次，式(51)至(54)可以综合成

$$\pi_{exp}=\sum_i\pi_i=RT\sum_i\frac{c_i}{M_i}=RT\frac{c_{exp}}{\overline{M}}$$

$$=RT\frac{\sum_i c_i}{\overline{M}} \tag{55}$$

式(55)可简化成

$$\overline{M}=\frac{\sum_i c_i}{\sum_i(c_i/M_i)} \tag{56}$$

此项结果和表1.5中列出的任何一个标准平均量也还是不象。但若引入下式表示 c_i：

---

* 下标exp表示实验——译者注。

$$c_i = \frac{n_i M_i}{V} \tag{57}$$

则得

$$\bar{M} = \frac{(1/V)\sum_i n_i M_i}{(1/V)\sum_i (n_i M_i / M_i)} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \tag{58}$$

式(58)表明，用渗透压法测得的平均分子量是式(1.20)所定义的数均分子量。

通过以下的论证也能得到同样的结论。式(57)中的乘积 $n_i M_i$ 等于溶液中 i 组分的重量；溶液中溶质的总重量等于 $\sum_i n_i M_i$。实验测得的渗透压取决于溶质的总摩尔数$\sum_i n_i$，因而也是对它的量度。溶质的总重量与其总摩尔数之比即是它的数均分子量。这一论证还清楚地表明：不单是渗透压，所有的依数性质都得出数均分子量，因为它们的共同特点是和存在的溶质分子数目成正比。

以上关于自依数性质之测量得出的平均量性质的讨论，读者或许会以为是“无事自扰”。数均终归是一个分布的平均数，并且正好是常用词“平均”的平常含义。但到第五章我们就会看到：对于多分散体系，光散射得到的也是平均分子量，但平均方式完全不同。依数性质是“数”溶质质点数这一事实，对带电胶体也带来一些很有意思的结果，我们将在§4.9中讲到这一点。

§4.7 不带电质点的第二维利系数

照式(43)类推，我们可以预料：第二维利系数应与溶液中分子的大小及(或)分子间的相互作用有关。虽然这一预想基本上是正确的，但讨论溶液时我们不应照搬式(43)这种形式的气体公式。再有，应当想到：气体中只是气体分子间可以有相互作用，而溶液里却可以有溶剂-溶剂；溶质-溶质；和溶剂-溶质间的相互作用。渗透压实验中头一种相互作用在膜的两边都一样；在较

稀的溶液中，第二种相互作用无关紧要，因此我们只需考虑第三种。这足以说明不能把气体的情形类推得太远。

对于第二维利系数的分子起因，热力学本身没有作出任何说明。单从热力学观点来看，第二维利系数只是一个描述现象的系数。从分子角度对维利系数作出解释，则是统计热力学的任务。我们将根据几种不同的模型讨论对第二维利系数的统计力学解释，但不做详细证明。表4.2列出用几种理论模型算出的因子 B' 与 B。在下面几段里，我们将扼要讨论其中的每一个模型。首先，先纵览表4.2的内容将是有益的。表中考虑了三种不同的非理想性模型：无相互作用的球，无相互作用的棒，以及有相互作用的无规线团。对每种模型列出了 B' 的统计力学数值。将这些 B' 值与式(50)合并，即得出各个模型的 B 值。应该指出：按式

表4.2　对于非理想的胶体溶液的三种不同模型，非理想性校正因子 B' 值和第二维利系数 B 值。

模型的一般表示	无相互作用的球	无相互作用的棒	相互作用的无规线团
B' (无量纲)	$4\frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}$	$2\frac{L}{d}\frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}$ L：长度 d：直径	$2\frac{\Delta G}{RT}\left(\frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}\right)^2$ ΔG：溶质-溶剂相互作用自由能
B (mole cm^3 g^{-2})	$2\frac{\overline{V}_2}{M_2^2}=\frac{2}{\rho_2 M_2}$	$\frac{L\overline{V}_2}{dM_2^2}=\frac{L}{\rho_2 M_2 d}$	$\frac{\Delta G}{V_1 RT}\left(\frac{\overline{V}_2}{M_2}\right)^2$
B (用特征参数表示，cgs单位)	$\frac{6}{\rho_2{}^2 4\pi R^3 N_A}$ R：球的半径	$\frac{4}{\rho_2{}^2\pi d^3 N_A}$ d：棒的直径	$\frac{\left(\frac{1}{2}-x\right)}{\overline{V}_1}\left(\frac{\overline{V}_2}{M_2}\right)^2$ $\frac{\psi(1-\Theta/T)}{\overline{V}_1}\left(\frac{\overline{V}_2}{M_2}\right)^2$ ψ, x, Θ：溶液的有关参数

(44)的要求，B'为无量纲，对B的cgs单位则已予以注明。其次，B的表达式经过重新整理，可经清楚显示B的cgs制实验值和表征分散体的某些参数间的关系。这些参数的性质与所用的模型有关，故逐个讨论如下。

现在根据有关的具体模型来考察表4.2中列出的结果。主要差别发生在有相互作用和无相互作用的模型之间。因此，我们先说明无相互作用的两种不同几何形状的质点；然后转而注意质点具有无规线团构型，与溶剂间有大面积相互作用的情形。

表4.2表明，对于无相互作用的球和棒，参数B'均与$\bar{V}_2/\bar{V}_1$成正比。$\bar{V}_2/\bar{V}_1$表示溶质质点比溶剂质点大多少倍；对于胶体溶质，此比值相当可观。将此比值乘上一个因子就把实际体积变换成排除体积。大家可以回想，球形气体分子的排除体积是分子实际体积的四倍。此同一倍数亦表示溶液里球形分子的排除体积。对于棒状质点，此因子为$2L/d$。注意：对棒状质点而言，其非理想性随L/d之比值而增加。因此，即使不知道质点的确切形状，但知道它属于某种确定的几何体，则由第二维利系数可以估算出质点的不对称性。

对于无相互作用的质点，$M_2/\bar{V}_2$可以用干物质的密度代替。或者是，在这种情形下质点的质量可以用单个质点的体积与密度之积代替。若对球与圆柱棒的体积做后一种变换，可以看到B值与这两种几何体的半径及直径有关。因此，如果已知质点的形状，可根据质点的这些尺寸来说明第二维利系数的实验值。

注意：所有上述解释都要求质点不带电和未溶剂化，并且具有确定的几何形状。例如，靠二硫键或氢键而保持一定的三维结构的质点，很可能符合最后一项要求。柔性分子倾向于采取我们在§3.12中讨论过的无规线团构型。这种线团的尺寸对溶质-溶质，溶质-溶剂和溶剂-溶剂间相互作用的相对强弱十分敏感。表4.2表明：这些体系的第二维利系数除了取决于相互作用的ΔG值外，还和$\bar{V}_2/\bar{V}_1$值有关。由于这些相互作用，胶体溶质的偏

摩尔体积必须由实验测定，而不能从于物质的密度计算。显然，ΔG 的值也与相互作用有关。因此，对于有相互作用的无规线团，我们得出结论：就相互作用与质点的几何形状相比而言，第二维利系数对前者可以提供更多的情报。

在高分子化学里，通常用两种方式之一将相互作用自由能 ΔG 展开。两种方式都把 ΔG 写成两个量(实质上是焓项和熵项)之差。对我们说来，知道相互作用自由能可以用下面任一种形式表示就够了：

$$\frac{\Delta G}{RT}=\frac{1}{2}-\chi \tag{59}$$

或

$$\frac{\Delta G}{RT}=\psi\left(1-\frac{\Theta}{T}\right) \tag{60}$$

χ 和 Θ 这两个参数，最常用于表征有相互作用的体系。注意 Θ 的量纲是温度，有时称 Θ 为 Flory 温度，以纪念对聚合物化学有很大贡献的 P.J.Flory(1974年诺贝尔奖金获得者)。参数 ψ 与溶剂的偏摩尔熵有关，在目前的讨论中我们不去管它。式(59)和(60)都已经和表4.2中第二维利系数联系起来。

参数 Θ 与 χ 的用处可由下面看出。当在单一温度下比较几种不同的溶剂时，如图4.4(b)的情形，则第二维利系数的差别可用相互作用参数 χ 解释之。另一方面，若在几个不同的温度下考察单一的溶剂，则可利用第二维利系数，以找出 Θ 温度。

将式(59)或(60)代入第二维利系数的表示式，可以看出：对于有相互作用的无规线团，第二维利系数可以是正值，也可以是负值。$B=0$的情形可理解成 $\chi=1/2$或 $T=\Theta$。另一方面，第二维利系数为正值相当于 $\Theta<T$，或者 $\chi<1/2$。B 为负值时，不等号倒过来。因此，用 Θ 温度或者用相互作用参数 χ，都可以定量地表征聚合物-溶剂体系的相互作用，这要根据所做实验的性质和解释实验用的关系式而定。

在理论方面，有相当多的文献致力于分析和解释 Θ 与 χ。这里，我们仅对这两个量作几点说明。有兴趣的读者想更多地了解，可参看其他原始文献，例如 Flory 的著作[3]。在 § 2.15 中我们已经提到，Θ 温度相应于分子量无限大的聚合物样品在指定溶剂中的临界沉淀温度。现在我们发现了 Θ 的第二个，而且就目前的应用来说甚至是更有意义的解释。因为 Θ 是 $\pi/RTc-c$ 曲线斜率为零时的温度，故它与气体的波义耳温度类似。它表示排除体积和相互作用效应消失的一种状态，这时体系在所有浓度下都象是理想的。从实用的观点，在 Θ 温度下研究高分子有明显的便利之处，因为只要有一个渗透压数据，就可以放心地由式(49)确定分子量。

按照聚合物溶解度的 Flory-Huggins 理论，相互作用参数 χ 与聚合物溶液的混合焓有关。将此理论用于相分离现象，对于分子量无限大的聚合物，发现在相分离的临界点处 $\chi=1/2$。因此，$\chi=1/2$ 和 $T=\Theta$ 这两个条件，是用不同的理论形式表示同样的物理状态。就渗透压言，$\chi=1/2$ 也对应于 $\pi/RTc-c$ 曲线斜率为零的情形。

在聚合物溶液理论中，相互作用参数 χ 和 Θ 温度都起着重要作用。事实上，在 § 3.12 中描述各种聚合物溶液中的溶剂所用的术语“良”和“不良”，可以用这些参数定量地表示之。如果聚合物-溶剂体系的 $T>\Theta$ 或 $\chi<1/2$，则对于此指定的聚合物，此溶剂是“良”溶剂。若不等号倒过来，便是“不良”溶剂。渗透压法是测量这些参数的一种方便的方法。

在下一章讨论光散射时，我们将介绍另一种求 B 和对从 B 引出的有关参数求值的方法。

§ 4.8 Donnan 平衡与电中性

在本书中我们至今还没有机会指出，胶体溶质可以象低分子

物质一样带电。第九、十和十一章所讨论的那些胶体性质，全是质点带电的直接后果。现在我们通过考察电荷对体系渗透压的影响，引入带电质点的概念。

胶体质点上的电荷可以来自与胶体共价结合的官能团的解离，或是来自离子在表面上的选择性吸附。我们到第七章再讨论吸附。胶体的电荷不能象分子量那样看成是个固定量，而必须当作变量，其数值与体系中其他组分的本性和浓度有关。例如，蛋白质在很低的pH值时带正电，而在很高的pH值时带负电，电中性时的pH值随蛋白质的品种而异。对蛋白质来说，显然多肽链上酸性与碱性官能团的离解是分子带电的主要原因。

目前，我们不想深入讨论胶体体系电荷的起源，而是把电荷看作是为了全面表征某些体系所必须测定与了解的又一个特性。

完全一般地用公式表示带电质点的热力学，虽然并不特别困难，但最后涉及的符号很麻烦。因此我们不采用完全一般的形式，而是考虑一种很具体的情形。从这个例子可以清楚地引出主要的特点，对其他的情形用类似的论证可以很容易推导。我们要讨论的体系由三种组分构成：组分1是溶剂，通常是水；组分2是胶体电解质；组分3是低分子量1-1价电解质 MX。我们(任意地)指定用PX_z表示胶体电解质，它有一个价数为$+z$的带正电的大离子，与之配对的是z个X^-离子。胶体电解质的大离子也可以是负离子，并且低分子量溶质可以有不同的计量比，但其基本特点保持不变。

在物理化学里，将浓度表示为重量摩尔浓度并用重量摩尔浓度单位表示组分的活度较为方便，本节也照此办理。因此，若溶液中组分的活度为1.0摩尔/千克溶剂，即是该组分的标准态。

我们想要考虑的具体情况，是在有一半透膜的装置里建立的渗透平衡，此膜只是对大离子不能透过。也就是说，假设不单是溶剂，而且低分子量电解质的正、负离子都能透过膜，但胶体离子P^{+z}不能透过。在平衡时，膜的两边都将有低分子量离子，但

其浓度不等，因为膜的有一边有大离子存在。我们把膜的有大离子的一边叫作 α 相，沒有大离子的另一边的溶液叫作 β 相。

式(25)仍然表示平衡条件；将其用于组分 3，得到

$$\mu_{3,\alpha} = \mu_{3,\beta} \tag{61}$$

对 β 相，将式(26)代入；对渗透压为 π 的 α 相，则将式(32)代入，得到

$$\mu_3^0 + RT \ln a_{3,\beta} = \mu_3^0 + RT \ln a_{3,\alpha} + \int_0^\pi \bar{V}_3 dp \tag{62}$$

当大离子浓度足够低时，渗透压项与 $RT \ln a_{3,\alpha}$ 相比可以忽略，故式(62)变成

$$a_{3,\alpha} = a_{3,\beta} \tag{63}$$

大家在物理化学中学过，1-1 价电解质的活度等于其正负离子活度之积。因此

$$(a_{M,\alpha})(a_{X,\alpha}) = (a_{M,\beta})(a_{X,\beta}) \tag{64}$$

此表达式描述的即是 Donnan 平衡。此式并不是说膜两边的 M^+ 和(或)X^- 的活度相等，而是说膜两边的离子活度积为常数。从所涉及的是离子积这个意义上来讲，Donnan 平衡显然和所有其他的离子平衡相似。

记住 $a_+ = \gamma_+ m_+$ 和 $\gamma_\pm^2 = \gamma_+\gamma_-$，$\gamma_\pm$ 是平均离子活度系数（适用于重量摩尔浓度单位），则可将式(64)改写成

$$(m_{M,\alpha})(m_{X,\alpha})\gamma_{\pm,\alpha}^2 = (m_{M,\beta})(m_{X,\beta})\gamma_{\pm,\beta}^2 \tag{65}$$

当然，在无限稀释的极限情形，$\gamma_\pm \to 1$。目前，我们只限于考虑足够稀的溶液，故活度系数可以略去，而用重量摩尔浓度代替活度。还可以指出，在这种简化可以成立的稀溶液里，重量摩尔浓度与体积摩尔浓度几乎相等。

另一个我们尚未考虑的因素，是要求膜两边都是电中性。对于有大离子的 α 相，此项条件可表示成

$$zm_{P,\alpha} + m_{M,\alpha} = m_{X,\alpha} \tag{66}$$

在只有低分子量离子的 β 相里，电中性要求

$$m_{M,\beta}=m_{X,\beta} \tag{67}$$

对 Donnan 平衡的意义可以很好地理解如下。合并式(65)与(67)，得

$$m_{M,\beta}^2=m_{X,\beta}^2=(m_{M,\alpha})(m_{X,\alpha}) \tag{68}$$

再用式(66)代替式(68)中的 $m_{M,\alpha}$ 或 $m_{X,\alpha}$，得到以下的 $m_{M,\alpha}$ 与 $m_{X,\alpha}$ 的二次方程式：

$$m_{M,\alpha}^2+zm_Pm_{M,\alpha}-m_{M,\beta}^2=0 \tag{69}$$

和

$$m_{X,\alpha}^2-zm_Pm_{X,\alpha}-m_{X,\beta}^2=0 \tag{70}^*$$

这些式子使我们可以根据 z 值及另一隔室中的离子浓度，求出大离子隔室(α 相)中低分子量离子的浓度。

举一个数字例子，对此情况即可一目了然。表 4.3 列出用式(69)与(70)算出的 $m_{M,\alpha}$ 和 $m_{X,\alpha}$ 值，这些数值是按两种不同的 $m_{M,\beta}=m_{X,\beta}$ 值(10^{-3} 和 10^{-2}) 算出的。对参数 zm_P 是在 10^{-3} 与 10^{-2} 之间选用了六个等间隔数值。例如，每100克水中分子量是 10^5 的胶体电解质含量为 1 克的溶液，它的 $m_P=10^{-4}$；如果大离子带的电荷为 +10，则参数 $zm_P=10^{-3}$。由此表显然可见：β 相中低分子量正离子的浓度大于 α 相(其中有大离子)的，而负离子的情形则相反。这是电中性要求的结果。为了更好地说明膜两边低分子量离子的不均匀分布，表 4.3 还列出了正离子各自在膜两边的浓度比。

检查表4.3中的结果，不难得出两个结论：首先，随着 zm_P 的增加，简单离子的不均匀分布变得更加显著。低分子量的那些离子毕竟可以自由透过膜，只是由于电中性才受阻。大离子越多，或者它带的电荷量越高，简单电解质的分布就越不对称。表 4.3 还表明，随着低分子量电解质浓度的增大，它的不均匀分布变得越不明显。在下一节讨论带电体系的渗透压时，我们回过来讨论

---

* 原文此式第二项误为 $+zm_Pm_{X,\alpha}$ —— 译者注。

表4.3 对于两种 m_β 值[a]和某一范围的 zm_P 值求得的 $m_{M,\alpha}$ 和 $m_{X,\alpha}$，并列出 $(m_\alpha/m_\beta)_M$ 和 $(m_\alpha/m_\beta)_X$ 比[b]。

zm_P	$m_{M,\alpha}$	$m_{X,\alpha}$	$(m_\alpha/m_\beta)_M$	$(m_\alpha/m_\beta)_X$
I				
10^{-3}	6.18×10^{-4}	1.62×10^{-3}	0.62	1.62
2×10^{-3}	4.14×10^{-4}	2.41×10^{-3}	0.41	2.41
4×10^{-3}	2.36×10^{-4}	4.24×10^{-3}	0.24	4.24
6×10^{-3}	1.62×10^{-4}	6.16×10^{-3}	0.16	6.16
8×10^{-3}	1.23×10^{-4}	8.12×10^{-3}	0.12	8.12
10^{-2}	$9.9\ \times10^{-5}$	1.01×10^{-2}	0.10	10.09
II				
10^{-3}	9.51×10^{-3}	1.05×10^{-2}	0.95	1.05
2×10^{-3}	9.05×10^{-3}	1.11×10^{-2}	0.91	1.11
4×10^{-3}	8.20×10^{-3}	1.22×10^{-2}	0.82	1.22
6×10^{-3}	7.44×10^{-3}	1.34×10^{-2}	0.74	1.34
8×10^{-3}	6.77×10^{-3}	1.48×10^{-2}	0.67	1.48
10^{-2}	6.18×10^{-3}	1.62×10^{-2}	0.62	1.62

a　两种不同的 $m_{M,\beta}=m_{X,\beta}$ 值：10^{-3}(Ⅰ)和10^{-2}(Ⅱ)。

b　浓度全部用每千克溶剂中的摩尔数表示。α 相含有带正电的大离子。

这一点。

电中性与 Donnan 平衡的综合作用使我们得以求出简单离子在半透膜两边的分布。如果在膜的两边加上两个对 M^+ 和 X^- 离子是可逆的电极，它们之间不会有电位差；体系处于平衡，膜两边的离子活度相同。但若除可逆电极外，还在每边加上一个甘汞参比电极，则两个参比电极之间将有明显的电位差。这个电位称为膜电势，它反映了由于膜的一边有大离子而必定发生膜的极化。可以指出：生命体系中有许多极化膜，但那里的极化主要是由于不同溶质的离子淌度不同，而不是由于上面我们讨论的那种机理。在第九章，我们再来详细讨论胶体体系的电化学。

§ 4.9 带电胶体的渗透压

现在，我们着手考虑大离子在这种体系中产生的渗透压。鉴于我们一直局限于稀溶液，因此对我们来说代入式(49)就行了，但要考虑到在这一节里一直用重量摩尔浓度单位表示浓度。1千克溶剂的体积等于 $1000/\rho_1$ 或者 $1000V_1^\circ/M_1$，所以式(49)变成

$$\pi\frac{1000V_1^\circ}{M_1}=mRT \tag{71}$$

m 是产生渗透压的溶质的重量摩尔浓度，V_1° 是溶剂的摩尔体积。因为膜的两边都有溶质分子，故渗透压是由膜的大离子那一边(α 相)的过量溶质造成的。因此，我们可以用下式代替式(71)中的 m

$$m=m_{P,\alpha}+m_{M,\alpha}+m_{X,\alpha}-m_{M,\beta}-m_{X,\beta} \tag{72}$$

将电中性公式(66)及(67)代入，则式(72)变成

$$m=m_{P,\alpha}+m_{M,\alpha}+zm_{P,\alpha}+m_{M,\alpha}-2m_{M,\beta} \tag{73}$$

将 Donnan 平衡关系——式(65) 也改写成包括电中性条件在内的形式，代入式(73)，则可进一步得出：

$$m=m_{P,\alpha}(1+z)+2m_{M,\alpha}-2[m_{M,\alpha}(zm_{P,\alpha}+m_{M,\alpha})]^{1/2} \tag{74}$$

合并式(71)与(74)，即得体系的渗透压为：

$$\pi=\frac{M_1RT}{1000V_1^\circ}\left[(1+z)m_P+2m_M-2m_M\left(1+\frac{zm_P}{m_M}\right)^{1/2}\right] \tag{75}$$

应该指出，所有的浓度都已用含大离子隔室中溶质的重量摩尔浓度表示，故不再需要下标 α 了。

虽然式(75)书写时颇为不便，但若考虑不同的极限情形，可以得到几种很能说明问题的结果。表4.4 总结了 $m_M=0, m_M\gg m_P$ 和 $m_M>m_P$ 三种情形。在表中按照大离子的重量摩尔浓度 m_P 以及把大离子浓度表示成单位体积中的重量 c_2(每升溶液中的胶体

克数)，写出了上述三种情形下由式(75)得出的π的表达式。

表4.4 有低分子量的盐存在时，表示带电胶体渗透压的式(75)的几种特殊情形[a]

	m_P(mole/kg)	c_2(g/l)
$m_M = 0$	$\pi = \dfrac{M_1RT}{1000V_1^0}(1+z)m_P$	$\pi = \dfrac{RT(1+z)c_2}{M_2}$
$m_M \gg m_P$	$\pi = \dfrac{M_1RT}{1000V_1^0}m_P$	$\pi = \dfrac{RTc_2}{M_2}$
$m_M > m_P$	$\pi = \dfrac{M_1RT}{1000V_1^0}\left[m_P + \dfrac{z^2}{4}\dfrac{m_P^2}{m_M}\right]$	$\pi = \dfrac{RTc_2}{M_2} + \dfrac{z^2}{4}\dfrac{1000V_1^0RTc_2^2}{M_1M_2^2m_M}$
		$\dfrac{\pi}{RTc_2} = \dfrac{1}{M_2} + \dfrac{z^2 1000c_2}{4\rho_1M_2^2m_{MX}}$

a 原文此表中一部分c_2写成c，V_1^0写成V_1，现皆已订正——译者注。

我们不准备介绍得到表4.4中各种式子的代数推导，但可以指出，得出这些公式需要用到两个关系式。第一，式(75)中的量$(1+zm_P/m_M)^{1/2}$可用二项式级数展开式(附录A)近似表示：

$$\left(1+\frac{zm_P}{m_M}\right)^{1/2} = 1+\frac{1}{2}\frac{zm_P}{m_M}-\frac{1}{8}\left(\frac{zm_P}{m_M}\right)^2+\cdots \qquad (76)$$

当$m_M \gg m_P$时，只保留前二项；若$m_M > m_P$，则取前三项。第二，对稀溶液，重量摩尔浓度和每升中克数这两种浓度单位间有以下关系：

$$m_P = \frac{1000V_1^0}{M_1M_2}c_2 \qquad (77)$$

将式(76)或(77)代入，或一起都代入式(75)，不难得出表4.4所列的全部式子。现在我们来考虑所得出的几种特殊情形的物理意义。

m_M的两个极值即$m_M = 0$和$m_M \gg m_P$特别有意思。前者相当于不加盐的情形(因为大离子带正电)，后者相应于加入了大大

过量或“淹没”数量的盐。设对同一胶体的两种溶液进行渗透压实验以测定胶体的分子量，此胶体具有固定的电荷 z。假定这两次测量的差别是：一次不加盐，而另一次加入淹没数量的电解质。最后，设想就用式(49)处理结果以得到胶体的分子量。将式(49)与表4.4所列结果相比较表明：在有淹没数量电解质的情况下，对于带电胶体可得出正确的分子量；若是不加盐，得到则的表观分子量是眞正的分子量的 $1/(z+1)$。

我们该怎样理解这一奇怪的结果呢？只要记住渗透压是数溶质质点数，对此就不难回答。大离子不能透过半透膜。若不加盐，由于溶液必须保持电中性，其反离子也不会透过膜。因此，平衡压强是 $z+1$ 个质点产生的。不考虑反离子的存在，得到的胶体分子量必然偏低。正如我们已经看到的，盐量的增加使膜两边的离子浓度拉平。随着电解质量的增多，大离子的电荷效应基本上被“消除”了。

在淹没电解质的极限情形下，一个很有意思之处是此项结论与离子的具体本性全然无关。这部分地证实了我们先前所作的一个含蓄的假设是正当的。在写出式(66)与(67)时，我们假定存在的离子只有 M^+，X^- 和 P^{+z}。但在水溶液里总还是有 H^+ 和 OH^-。在写出式(66)和(67)时，显然是假定了 H^+ 与 OH^- 可以忽略。我们总是可以选择淹没电解质的浓度，使得有理由忽略 H^+ 和 OH^- 的贡献。

表4.4还包括了盐的浓度超过胶体，但尚未达到淹没程度，即 $m_M > m_P$，那种情形下的近似结果。将此种情形与式(48)的结果相比，可以看出电荷对溶液第二维利系数的贡献是

$$B = \frac{1000z^2}{4M_2^2\rho_1 m_{MX}} \tag{78}$$

严格地讲，此贡献应加在质点的排除体积上。随着盐浓度的增大，排除体积变得更加重要，这个结论可以从两方面来理解：

1. 在淹没数量的电解质存在的条件下，带电胶体的行为象是不

带电的一样。

2. 对B的静电贡献项即式(78)，与盐的浓度成反比。

此效应可定性地理解如下。在带电体系里，胶体由大离子与它的低分子量反离子组成。反离子自然是分布在大离子周围的那部分溶液里。因此，我们想象胶体离子被一离子雾所包围。和电解质非理想性的 Debye-Hückel 理论引用的是同一种模型。因此，所要求的“排除体积”包括胶体质点的体积和含有反离子的那部分溶液的体积。在稀溶液中，有理由可以预料后一体积远大于质点体积，以致胶体质点实际占据的体积可以忽略。

带电质点周围的反离子的准确分布是第九章的主题，在较小程度上也是第十一章的内容。在那两章里，我们将看到离子雾扩展的范围随电解质浓度增加而减小。

我们已经知道，由比浓渗透压对浓度作图，可以实验测定第二维利系数。因为式(78)中所有其他的量都可测定，所以从加有已知数量盐的溶液的第二维利系数，可以求出大离子的电荷量。

图 4.5 表示一些实际的实验数据，它说明分散质点的电荷怎样影响蛋白质溶液的渗透压。在此图中，以牛血清白朊分子在0.15 M NaCl 中的π/c对c作图。曲线是在 pH 值7.00与 5.37 处测得的，经电泳测定(见第11章)，pH5.37 相当于净电荷为零的状态。这些曲线的截距及斜率可解释如下：

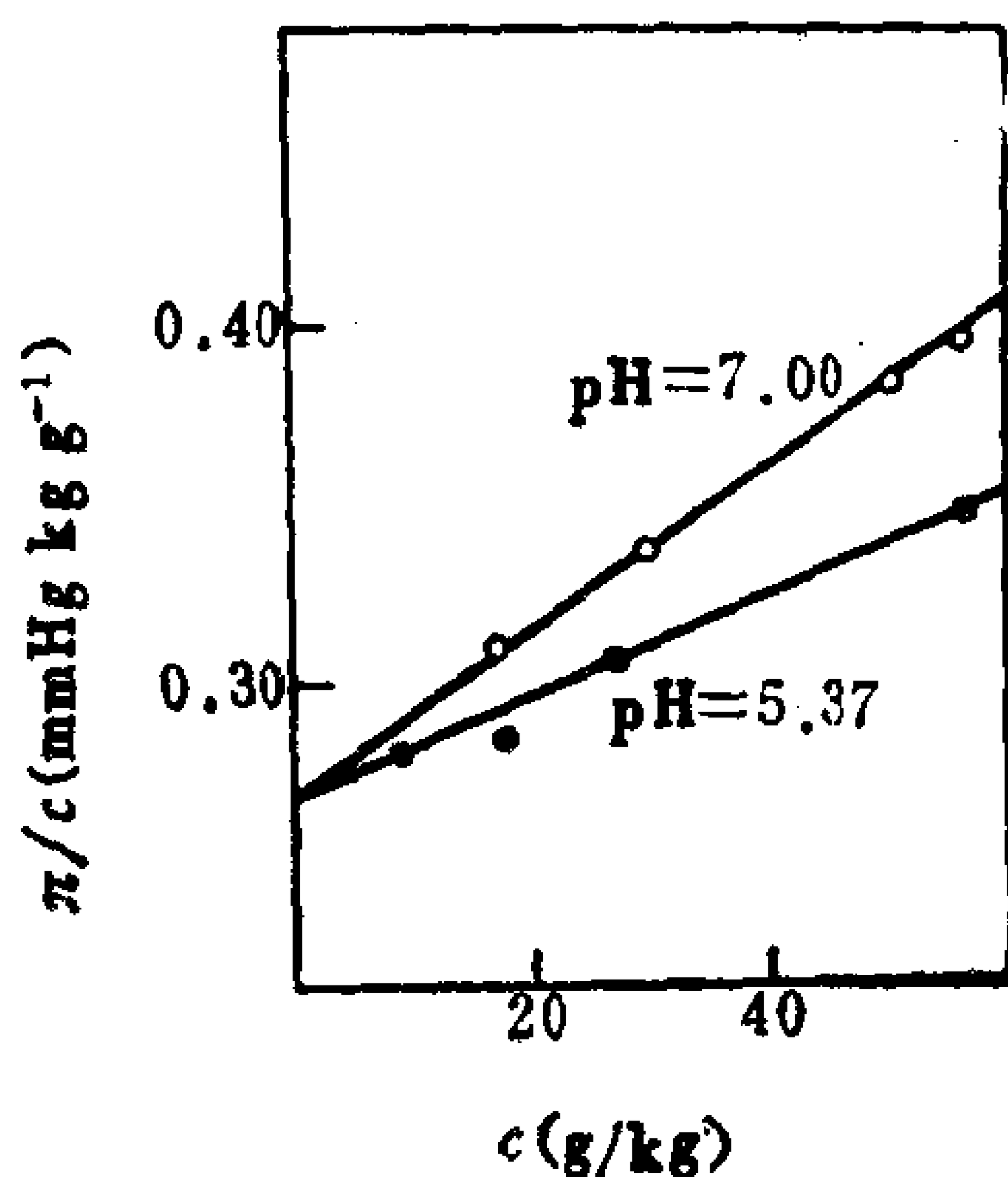


图4.5 牛血清白朊在0.15M NaCl中，pH为7.00与5.37时的π/c-c曲线。[引自 G. Scatchard, A.C.Batchelder and A.Brown, *J.Am.Chem.Soc.*68:2320(1946).]

1. 自两条曲线的共同截距(0.268mmHg kg g^{-1})得出蛋白质的分子量：

$$M = \frac{(0.082)(298)}{(0.268/760)} = 69,000\text{g/mole} \tag{79}$$

2. 在 pH 等于 5.37 时，蛋白质溶液的第二维利系数(1.37×10^{-3} mm Hg kg^2g^{-2})*，表示此近于球形的分子的排除体积

$$B' = \frac{(1.37\times10^{-3})(2)(69,000)}{(0.268)(0.018)} \simeq 39,000 = 4\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \tag{80}$$

$$\bar{V}_2 \simeq 176,000\text{cm}^3/\text{mole} \tag{81}$$

$$R_{等效球} \simeq 4.1\times10^{-7}\text{cm} \simeq 41\,\text{Å} \tag{82}$$

3. pH7.00 与 5.37时的第二维利系数之差[$(2.28-1.37)10^{-3} = 9.1\times10^{-4}$mm Hg $kg^2\,g^{-2}$]**，可以归因于质点在较高 pH 下带的电荷：

$$z^2 = \frac{(9.1\times10^{-4})(4)(0.15)(69,000)}{(0.268)} \simeq 140 \tag{83}$$

$$z \simeq 12 \tag{84}$$

pH 高于5.37时，此蛋白质带负电。滴定结果与 pH7.00 时此蛋白质电荷值是 −12也是相符的。

§4.10 渗　析

胶体大小质点的物质在获得时，常常混有低分子量杂质。例如，用在缓冲液中萃取的方法自均化的组织样品中分离出酶。于是，这种酶制品被缓冲液成分所“沾污”。同样，合成高聚物通常都含有未反应的单体、引发剂和催化剂。在许多实验中，例如在沉降实验中，痕量低分子量杂质没有影响。但本章的讨论已明确指出，如果低分子量溶质被膜阻留，不论是直接的还是通过电中性条件，

---

* 括号里的数值1.37×10^{-3}mmHg kg^2g^{-2} 并非第二维利系数，实际上是图4.5中pH = 5.37那条线的斜率，它等于 RTB——译者注。

** 同样，括号里的数值除以 RT，才是第二维利系数之差——译者注。

这些低分子量溶质的存在对渗透压实验会有很大影响。

使用半透膜的实验不仅指出了纯化的必要，它也提供了一种可用以完成纯化的手段。渗析法是从胶体中除去低分子量盐或非电解质的一种方法。此法是将欲纯化的胶体装在一个由某种半透材料做成的袋子里。然后将封好的袋子放在大量溶剂中。溶剂和存在的低分子量杂质应能透过膜，但胶体不能透过。由于袋的半透性，杂质将分布在袋的內外。袋外的溶剂要经常更换，甚至连续地更换，这样低分子量杂质逐渐被带走。

因为溶剂也可以透过膜，故在渗析的同时，溶剂也扩散到袋內，稀释了胶体。在开始渗析时，袋里必须有足够的空间，否则由于溶剂进入袋里产生的压力会把袋撑破。另一个危险是，假如袋由于內压增加而绷紧，膜的孔度会增大。最常用的膜材料是玻璃纸管。作渗析用的玻璃纸管按卷出售，可以切下一段，扎住两头，做成要用的袋子。

用渗析进行纯化是个慢过程。但若增加膜的表面积，则渗析速度加快，因为两相间溶质的交换是在表面处进行的。搅拌和经常更换溶剂，可以维持膜两边的最大浓梯，从而加速渗析。对离子性杂质，在所装胶体周围的隔室里装上电极，利用离子在电场中的迁移，可提高渗析速度。这种改进称为电渗析。

最后还可指出，将渗析法略加改动可以浓缩胶体。胶体进行渗析时用到的液体，本身可以是个浓胶体。例如，渗析水基分散体时，聚氧乙烯溶液可以用作为第二个胶体。

制得的第二个胶体活度较高，因此溶剂被拉向更浓的那相。这就增加了我们所要的胶体的浓度。另一方面，也可以使溶剂从袋的外表面蒸发走，来增加浓度。

正象渗透压一样，必须小心地选择渗析用的膜，使其适合于所研究的体系，特别是对有关胶体的不可透性和对低分子量组分的可透性。

§4.11 渗透法的一些应用

本节介绍渗透法的两项应用，但并不涉及很多的胶体溶质。之所以介绍它们，主要是因为这是现代的热门课题。但是，把膜本身看成是胶体体系并非曲解胶体化学与表面化学的定义。此时，膜的固体部分是连续相，而孔是“分散”相；当然，孔必须很小以保证膜有效。按照这个观点，膜工艺的许多方面成了胶体与表面化学家感兴趣的一部分内容。

本节扼要介绍的题目：反渗透作为海水的淡化方法以及混合淡水与盐水作为一种能源。

如同我们在§4.3中看到的，被半透膜隔开的溶液与溶剂样品，只有当溶液的压强高于溶剂时，二者才能处于平衡。此压差即为渗透压。如果溶液所受之压强小于平衡渗透压，溶剂将从纯溶剂相流向溶液。另一方面，如果溶液所受之压强大于平衡渗透压，纯溶剂将反方向地从溶液流向溶剂相。在后一种情形下，半透膜的作用象是一个将溶剂与溶质分子分开的过滤器。实际上，文献中提到此过程时，除了叫反渗透之外，也称作“超过滤”，但反渗透一词的使用在目前正日益普遍。

正如我们已经看到的，膜的半透性这项性质适用于各类体系，同样，反渗透也可用于各种各样的体系。近年来，一个很吸引人的应用是从海水生产饮用水。因为它不象蒸馏那样涉及相变，这一方法在沿海地区具有经济上可行的前景。

许多可用的膜材料中，研究得最透彻的大概是醋酸纤维素。例如，醋酸纤维素能挡住96—98%的NaCl，产生的淡水量约为0.2厘米^3/秒·大气压·平方米。这相当于在100个大气压下，每平方英尺的膜每天提供50加仑水。目前，制造适用于反渗透的膜的成本可低于10美分/平方英尺。将来的研究很可能会进一步提高流速和降低成本。

在反渗透淡化海水的进展中，最实际的问题是分离速率，而不是阻挡盐的效率。除了许多其他因素之外，反渗透的流速取决于膜两边的压差。因此，快速流动的问题就在于掌握能经受高压的膜的制造技术。海水在25℃的渗透压约为25个大气压。就是说，当外加压强超过此值时才发生反渗透。在25℃时，这相当于大约840英尺高的水柱。设将一根管子的一头用合适的膜封住，将管的这一头浸到比840英尺还深的海水中(或是其他合适的深度，视水溫而定)，则淡水将汇集在管子里。这种装置的使用就象是海里的一口淡水井。至今还沒有建立这样一口海井，但是已经设计了许多个实验装置，都是基于外加机械压强进行工作。

注意，反渗透过程中也产生出比原来要浓的溶液，这意味着反渗透方法也可用来浓缩溶液。例如，此法已用来浓缩果汁与放射性污水。

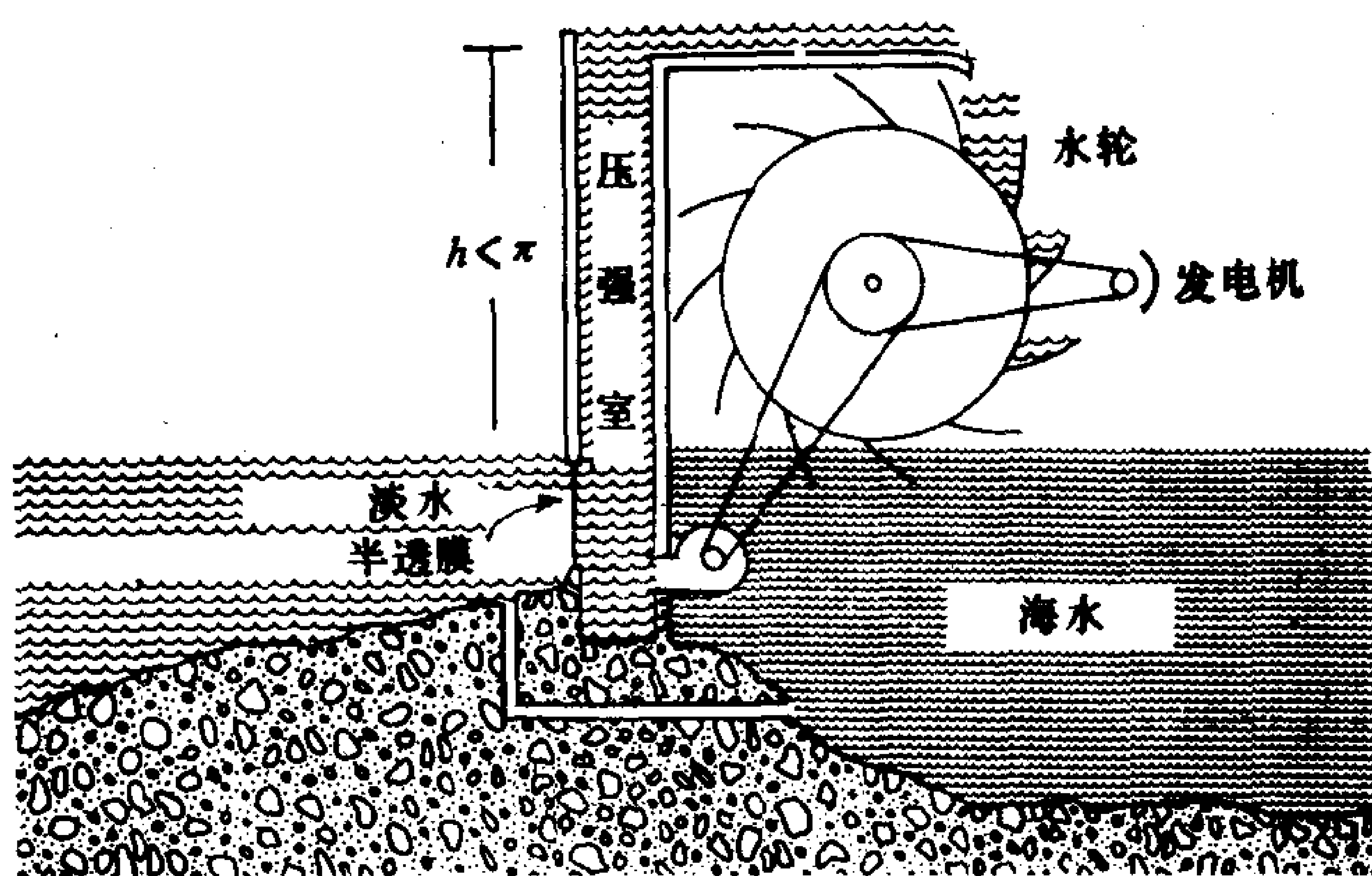


图4.6 混合淡水与海水时由自由能产生电能的能量转换装置示意图。
[引自R. S. Norman, *Science* 186:350 (1974).]

图4.6表示渗透法的一项尚未充分研究的应用，但也说明了地球能源在这方面的潜在利用。实质上，这是在淡水与盐水相遇

的河口处建造一个高室，在淡水边的水面下在室的壁上装上象反渗透中所用的那种半透膜。室里面装满海水，如图所示。前已指出，海水在25℃的渗透压足以支持800英尺以上的压头。在此项应用中，建造时使室的高度低于平衡液柱的高。于是溶剂将流过膜，使体系趋于渗透平衡，但在达到平衡压强之前从室顶发生溢流。这样，利用溢流来开动一台发电机以产生电能。

此项应用的本质，是将流出的淡水与海水的混合自由能作为一种有用的能源。此法取决于能在河口产生一瀑布的半透膜的性质。想想世界上每条小河或大河的入海处都将有一个高度800英尺以上的瀑布，就可以懂得这项应用的巨大潜力。但也必须承认，这样搞对港湾的环境会有灾难性的影响。

和反渗透一样，在评价这种设想的现实性时，关键即在于水透过膜的速率。膜对离子性溶质的半透性本身不是限制因素。

习　题

1. 说明下述说法是否正确：为证实在渗透压实验中，聚合物的低分子量级分没有透过膜，可作以下试验。从膜的溶剂边取一部分溶剂，加入大量“不良”溶剂。如无沉淀发生，则证明没有低分子量聚合物透过膜。

2. 在25℃测量一个分过级的无规立构聚丙烯酸异丙酯溶液的渗透压，结果如下：

π(g/cm²)	1.39	2.46	4.20	6.52
$c\times10^2$(g/cm³)	0.47	0.69	1.05	1.36

将这些结果作 π/c-c 图，并求出$(\pi/c)_0$。算出此体系的M与B。解释“无规立构”聚合物的定义，并与反式立构和顺式立构聚合物相比较。列出你查到这些定义的参考书名。

3. 在25℃，用图4.2(c)所示那类仪器测量硝化纤维丙酮溶液的

渗透压。对于分子量不同的两个级分，得到以下数据：

样品BA	$\pi/c\times10^4$(liter atm g^{-1})	2.1	2.7	3.6	4.5
	c(g/l)	3.9	5.9	8.9	11.8
样品C	$\pi/c\times10^4$(liter atm g^{-1})	4.0	4.3	5.1	5.5
	c(g/l)	2.7	3.9	7.9	9.9

试求这两种样品的M和B值。

4. 在25℃测定某分过级的聚苯乙烯样品在二氧己环及氯苯中的渗透压，所得数据如下：

氯苯	c(g/cm^3)	0.282	0.468	0.498	0.616	0.953	1.638	2.770
	π/c(cm)	2.90	3.20	3.44	3.49	4.05	5.28	7.75
二氧己环	c(g/cm^3)	0.502	0.691	0.983	1.007	1.416	1.976	3.094
	π/c(cm)	3.08	3.13	3.42	3.33	3.89	4.24	7.29

求出聚苯乙烯的分子量和这两种聚合物-溶剂体系的B值。对于这个聚合物，哪一个溶剂是更良的溶剂？这些结果和你基于分子结构所预期的一致吗？

5. 在得出式(48)时，一个重要的假定是第三维利系数很小。已知第三维利系数与第二维利系数很有关系，在不良溶剂中它比B更快地趋近零(参看Flory[3])。事实上，若用Γ_2表示BM_2，则已知在良溶剂中Γ_3近似地等于$0.25\Gamma_2^2$。也就是说，式(48)可加上一项而写成

$$\frac{\pi}{RTc}=\frac{1}{M}(1+\Gamma_2c+0.25\Gamma_2^2c^2)$$

如果π/c对c作图图形太弯，不能画成一根有意义的直线

时，试说明怎样利用上述结果以便求出M和B。

6. 在25℃测量正-十二烷基六氧乙烯醚 $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OC_2H_5$* 水溶液的渗透压。在浓度低于0.038g/1时，无渗透压产生，说明完全能透过膜。在高于此浓度时，产生渗透压，说明有不能透过膜的物质存在。下列数据是不同 $c-c_0$值时的渗透压，$c_0=0.038$g/1，即出现渗透压效应的临界值。以$\pi/(c-c_0)$对$c-c_0$作图，求出产生渗透压物质的分子量和B。

π(cm)	4.90	6.53	7.62	10.58
$c-c_0$(g/1)	29.72	38.12	43.90	58.46

7. 题6的数据可假设下述模型而得到解释。浓度大于0.038g/1时，溶质分子缔合成聚集体。将题6中得到的M值和原来的醚分子量进行比较，根据此模型算出聚集体里的分子数。假定胶体质点为球形，利用题6中求得的第二维利系数值，估算此聚集体的摩尔体积和半径(见表4.2)。本题算出的这些量自相一致吗？

8. 除了图4.5所示的pH值外，还在其他pH值研究了牛血清白朊(protein)在0.15MNaCl中的溶液。以下数据是一些补充测量的结果(参看图4.5的说明)：

pH	m_p(g protein kg^{-1})	π(mmHg)
6.19	57.71	21.48
6.64	56.17	21.40
4.23	9.63	2.65

图4.5中的π/m_p极限值也适用于这些数据，故可求出这些pH值时的第二维利系数。试求出上述pH值下的B和蛋白

* 原文误为$C_{12}H_{24}(OC_2H_4)_4OC_2H_5$——译者注。

质的有效电荷 z。pH4.23时的 z 值与其他 pH 值时的 z 值有何不同？为什么？(**注意**：为了准确确定 z 值，在上述不同 pH 值时 NaCl 浓度的细小变化也应考虑在内。)

9. 对无盐(电渗析过)的牛血清白朊溶液在 pH = 5.37(±？)时的渗透压做了测量(参考文献在图4.5中列出)。在此 pH 值，蛋白质(protein)分子的净电荷为零。几次不同实验得出的数据如下：

π(mmHg)	4.26	7.44	8.14	12.97	11.31	19.62
m_p(g protein kg^{-1})	19.56	19.71	40.88	46.05	60.81	63.25

为什么在无盐溶液中得到可靠的渗透压数据是如此困难，讨论其原因。请特别注意，实验中无电解质时能否准确控制 pH 值。

10. 在反渗透中，溶剂与溶质都因有化学势梯度而进行扩散。对溶剂而言，在渗透压 π 时不存在化学势梯度。外加压强 p 大于 π 时，此梯度存在，且正比于压差 $p-\pi$。作为一级近似，溶质的化学势梯度与 p 无关，而与膜两边的浓度差有关。由此导出的结果是被阻留的溶质分数随 $[1+\text{const}/(p-\pi)]^{-1}$ 而变化(const 表示常数)。试证明，用醋酸纤维素膜和 0.1M NaCl 做反渗透实验得到的下述数据服从这个关系(0.1M NaCl的 π 约为2.6 atm)。

外加 p 值(atm)	10	13	20	38	51	75
盐被阻留的%	63	79	88	94	95	97

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题2：J. E. Mark, R. A. Wessling, and R. E. Hughes, *J. Phys. Chem.*

70:1895 (1966).

题3: A. M. Holtzer, H. Benoit, and P. Doty, *J. Phys. Chem.* 58:624(1954).

题4: J. Leonard and H. Daoust, *J. Phys. Chem.* 69:1174(1965).

题6: D. Attwood, P. H. Elworthy, and S. B. Kayne, *J. Phys. Chem.* 74: 3529(1970).

题10: Data of J. E. Breton, Jr., cited by H. K. Lonsdale, in "*Desalination by Reverse Osmosis*" (U. Merton, ed.), MIT Press, 1966.

参 考 文 献

[1] A. W. Adamson, *A Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1973.

[2] R. U. Bonnar, M. Dimbat, and F. H. Stross, *Number Average Molecular Weights*, Wiley-Interscience, New York, 1958.

[3] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemisty*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

[4] S. Souririjan, *Reverse Osmosis*, Academic Press, New York, 1970.

[5] C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York, 1961.

第五章 光 散 射

§5.1 引 言

在第一章我们叙述了暗视野显微镜法，即在水平方向照明条件下，在黑暗背景上可以看到一些很小的质点，这样小的质点用显微镜直接观察是看不到的。一束光线通过黑屋子时，同样能显示出空气中的尘粒或烟粒。这两种情形下，质点和照在它上面的光相互作用，使一部分光离开原来的方向发生偏折，我们说光被“散射”了。与此有关的各类光学现象通称光散射效应。

散射结果是：任一角度上的散射光强度取决于入射光波长、散射质点的大小与形状、散射子的光学性质以及观测角等因素。此外，在某些情况下，这些变量间的函数关系业已知道，至少对球形质点和其他一些几何体是如此。将这些函数关系式用之于光散射实验，可以导出关于散射质点的有用资料。我们将讲到，怎样利用光散射测定一些体系的质点量和质点的特征线性大小。

十九世纪下叶，L. Lorenz 推导出一个球形质点的散射光强度的一般关系式。1908年G.Mie将其应用于胶体。本章末所列参考书目中，有两本书谈到了自从提出复杂的 Mie 理论以来，光散射的历史进展情况。Stacey 在其1956年出版的书[4]中指出：由于计算极为费事，散射图型“只有少数情形已经制成表格形式”(见第56页)。Kerker 在他1969年的书[2]中谈到同样这些散射图型时指出：数目众多的图型业已公布，并且“用通常的表格形式已难以表达，只是很少数情形才以这种形式发表”(见第77页)。在同书另一处(见第509页)Kerker 还指出：“在 1964—65两年时间內，有关光散射测定分子量的工作，已发表的超过400篇。”

我们可能会问，在Stacey和Kerker两本书之间的十多年时间里，他们所说的情况有了很大变化，其原因何在？答案是：这个时期内高速计算机广泛用来解决光散射理论中出现的计算问题。光散射这一领域至今仍在迅速发展，下一个十年里，很可能将出现这项技术的许多新应用。

尽管从Mie理论的提出到它的广泛应用已过去五十多年了，但并不等于说，在这期间光散射无人知晓或无人利用。正相反，曾作出许多努力来寻找此严谨理论的近似解法，以易于应用。Rayleigh的工作(发表于1871年，在光散射一般理论之前)包含一项近似处理，只适用于折光指数不太大的很小质点。同样，Debye的近似处理(1909)可用于比Rayleigh近似处理稍大些的质点，但折光指数范围要窄些。经证实，Rayleigh与Debye的近似处理对表征某些胶体非常有用，尤其是折光指数和溶剂相差不太大的的聚合物材料。

在这一章，我们将详细推导Rayliegh近似式。对Debye近似处理的介绍也相当详细，以着重说明其用处。至于光散射的一般理论本身，主要是联系几个具体体系做些讨论，而不是全面地介绍。

§5.2 电磁辐射

本章内我们所涉及的是整个电磁辐射谱呈现的现象。应用于胶体化学时，大多数工作是在可见光部分进行的，因而有个通称：**光散射**。对于可见光和其他区域的电磁谱，有许多参数和描述性关系式是共同的。本节的目的是，扼要考察电磁辐射的某些特性，特别是为弄懂光散射必须了解的那些特性。

电磁辐射由振动着的电场(E)和磁场(H)组成，它们相互垂直，也和波的传播方向相垂直，如图5.1所示。真空中电磁波的传播速度c约为3×10^{10}厘米/秒，它和辐射的波长无关。辐射的

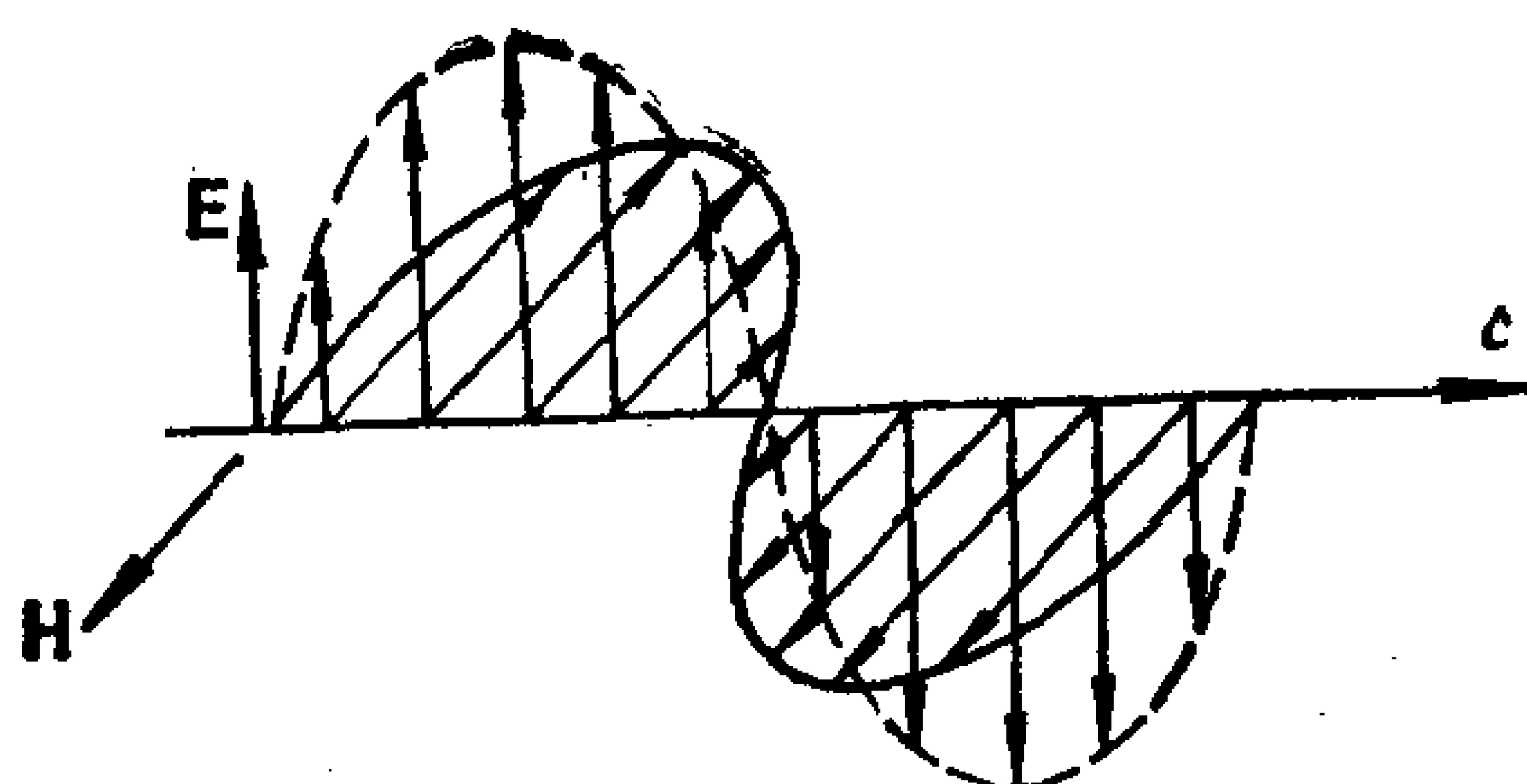


图5.1　电磁辐射的电场、磁场和传播方向间的关系。

频率ν，波长λ_0和速度c间的关系是大家熟悉的公式

$$c = \lambda_0 \nu \tag{1}$$

倘若辐射通过的不是真空而是介质，则速度和波长都要减小n倍，n是介质的折光指数。于是式(1)变为

$$\frac{c}{n} = \frac{\lambda_0}{n}\nu \tag{2}$$

或

$$v = \lambda \nu \tag{3}$$

我们用符号c与λ_0专门代表在真空中的速度和波长。本章内符号λ(不加下标！)总是指辐射在介质中的波长。

构成辐射的电场和磁场之主要特征是其周期振动性质，从而我们可以用波的数学式描述之。就光散射言，我们关心的是电场。沿$+x$方向传播的电场之振动本性可以用下式描述之：

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right) \tag{4}$$

式中，$\mathbf{E}_0$是电场的振幅。

因为我们规定x方向为传播方向，故电场处于yz平面内，$\mathbf{E}$是个向量，通常它可以分解成y，z两个分量。y和z两个分量都可用式(4)描述之，但应加上相角的修正，这是因为两个分量不一定同相位。因此，我们写成

$$\mathbf{E}_y = \mathbf{E}_{0y}\cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda} + \delta_y\right) \tag{5}$$

和

$$\mathbf{E}_z = \mathbf{E}_{0z}\cos 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda} + \delta_z\right) \tag{6}$$

式中，δ项是分量的相角。最一般的情形下，式(5)和(6)意味着电场向量的轨迹是 yz 平面内的一个椭圆。此一般情形包含两个值得注意的特殊情况：若电场两个分量间的相位差 $\delta_y - \delta_z$ 为零或是 π 的整数倍，则椭圆变成一直线；倘若相位差是 $\pi/2$或$\pi/2$的奇数倍，且两分量的振幅相同，则椭圆变成圆。我们说，前一情形的辐射为平面偏振，后一情形为圆偏振。

自然光被认为是不偏振的。不偏振这种说法有点不够确切，因为所有光都显示某类形式的偏振。但自然光中各种形式的偏振都有，并且各个效应相互抵消掉。利用各种滤光片，就可以在具有单一偏振状态的辐射下进行实验。例如，偏振片只允许平面偏振光通过。讨论光散射时，我们主要涉及非偏振光，偶尔会提及平面偏振光。

光线自表面的反射是出现偏振的一个有趣例子。设有一束光线入射在某材料的平面上，材料的折光指数比入射介质的大。在表面处，一部分光线被折射，一部分光线被反射。图5.2所示即为此种情形，并且反射光与折射光之间夹角为90°。此种情形下，根据入射光是在图的平面内，还是在与图垂直的平面内线偏振，将得到两种颇不相同的结果。倘若入射光是在图平面内振动*，那么根本沒有反射光。另一方面，若入射光在与图垂直的平面内振动，则得到的反射光具有相同的偏振面。如果入射光是自然光

---

* 原文为：入射光是在图平面内"偏振"，不妥。实验表明：在光波的电向量振动与磁向量振动中，引起感光作用和生理作用的是电向量振动，故一般以电向量代表光向量，即电向量之振动叫做光振动。对于偏振光而言，与振动方向垂直的面叫做偏振面。因此在偏振光中，其电向量在振动面内振动，而磁向量则在偏振面内振动。以后遇类似情况，均已改正——译者注。

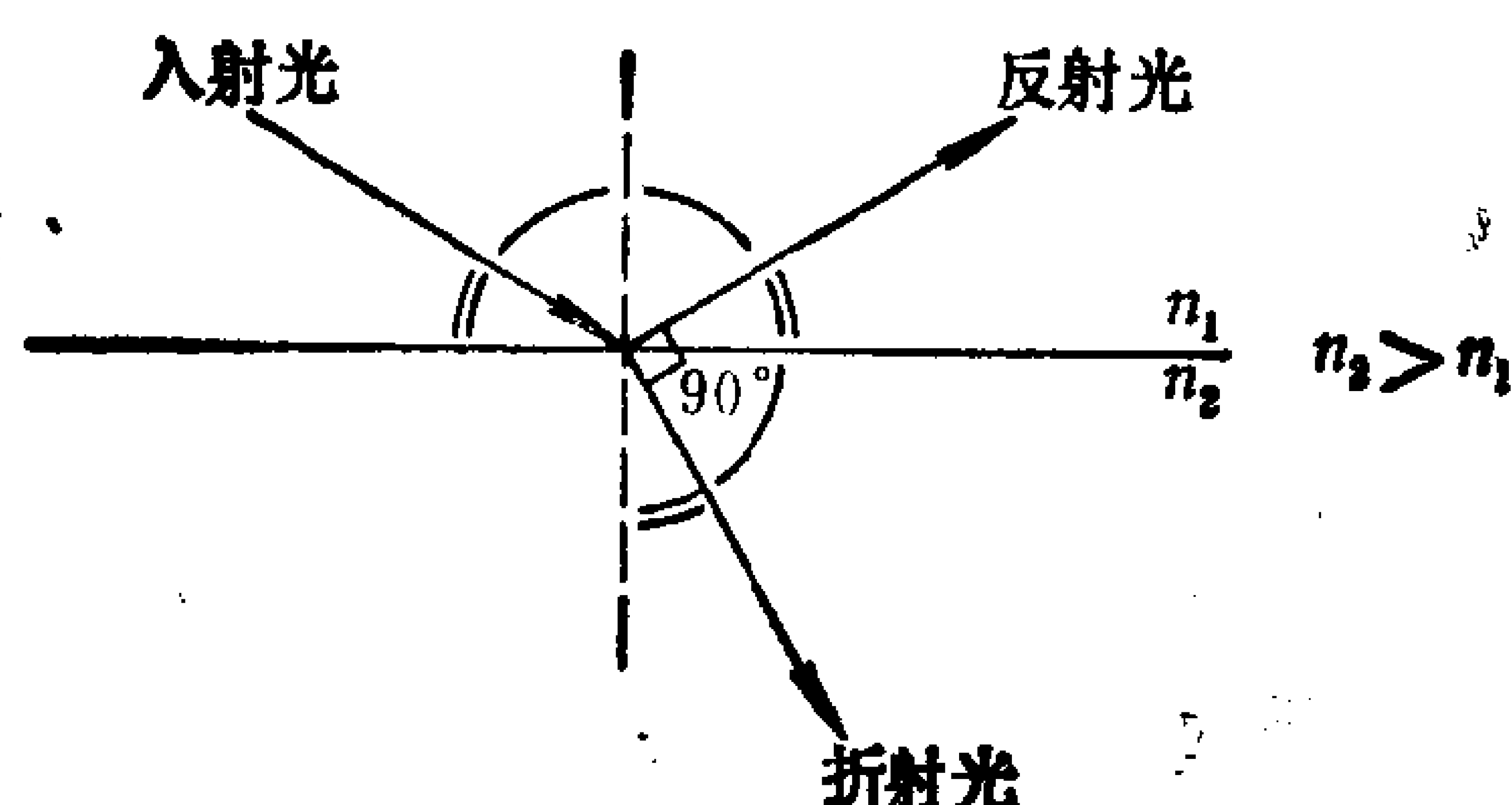


图5.2 在一平表面上辐射的入射、反射和折射束间的关系。

——这两种偏振光的混合体，则只有其中一种发生反射，并且反射光在与图垂直的平面内振动。摄影术和太阳镜中常使用偏振片，以减弱反射光的耀眼程度，因为此光已被偏振。并非仅在反射光与折射光间夹角为90°时才能观察到上述现象。事实上，反射光的强度随夹角而连续地变化，但90°时偏振效应最为显著。以后我们将看到，一些散射现象也有角度依赖性，其中包括这样一件事实：散射光也是在90°处具有最大偏振度。

§5.3 振动电荷

这一节我们讨论电场与能够随电场自由运动的电荷之间的相互作用。这时电荷受到一个力，使之随电场作加速运动。倘若电场是振动的，则电荷的加速运动也是振动的。经典电磁学的一个基本结果是：电荷的加速运动导致发射辐射。表面看来，这和Bohr氢原子理论的量子化假设是相违背的。但是，我们在这里只讨论电荷确实产生辐射这个经典结果。我们的目的，是描述离开发射子距离 r 处产生的辐射情形。

一振动电荷发射的辐射可以用辐射的电场向量表示之。根据电磁理论，此电场向量为

$$\mathbf{E}=\frac{q\mathbf{a}_p\sin\phi_z}{c^2r} \qquad (7)$$

式中，q 为电荷量，$\mathbf{a}_p$ 是其周期性加速度，c 是光速。采用图5.3(a)规定的坐标系，将有助于对电场的描述。发射电荷的位置是坐标系的原点，视线(距离 r 是沿视线方向计量)和 x、y、z 轴间的夹角分别用 ϕ_x，ϕ_y 和 ϕ_z 表示之。

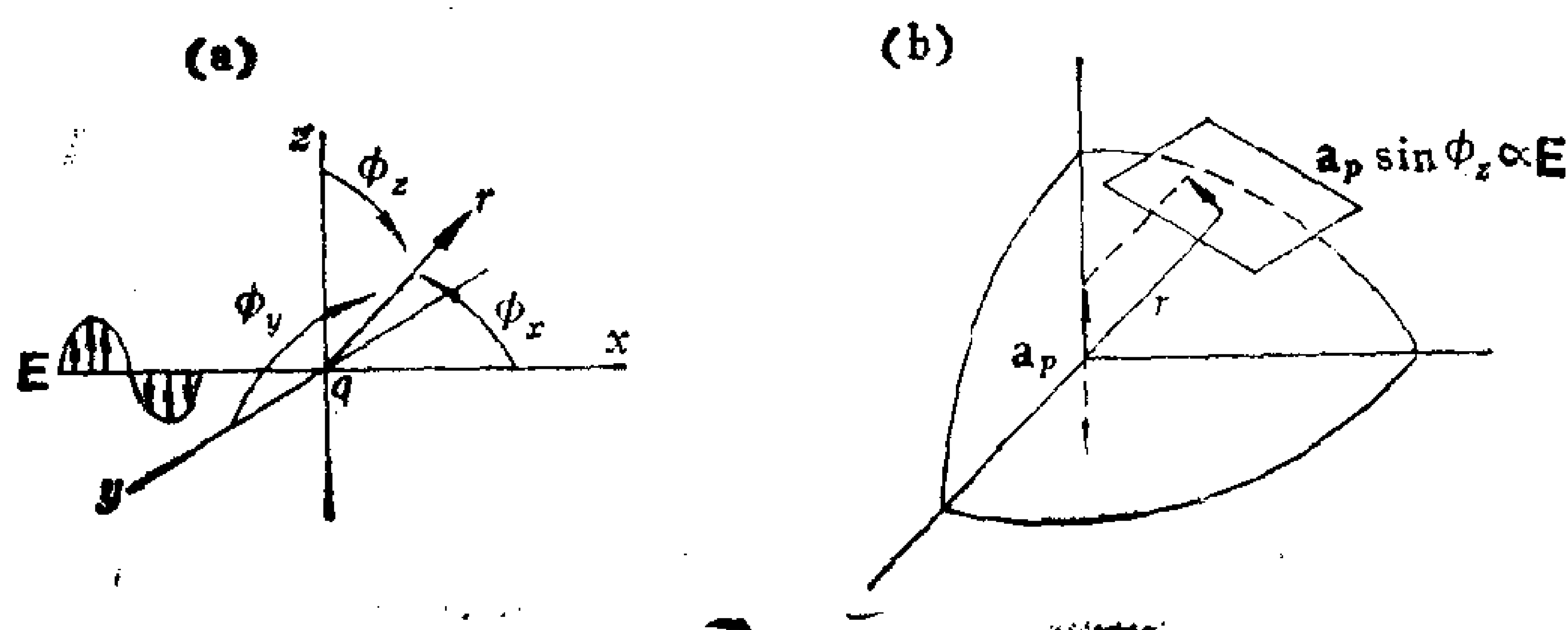


图5.3 (a)相对于以振动电荷为原点，电场 E 的坐标位置；(b)加速度在与视线垂直的平面内的投影。

振动电荷就象一根天线。只要 r 比引起振动的辐射之波长大得多，式(7)所描述的便是此天线的场。还应该指出，式(7)所指的天线是垂直取向(z 轴)，因而它是由垂直振动的辐射“驱动”的。

式(7)虽未加证明，它是我们讨论光散射的出发点。因此，先来看看式(7)预示的结果确是合理的，这点很重要。首先，我们考虑因子 $\sin\phi_z$ 是否合理。ϕ_z 自 0 至 $\pi/2$ 变动时，因子 $\sin\phi_z$ 值在 0 与 1 之间。这意味着与振动电荷成直角的方向上观察到的场最强，沿振动轴方向则观察不到场。诱导产生场的是加速度在与视线相垂直的平面内之投影，故任一位置处的场强正比于该处的投影量，如图5.3(b)所示。$\sin\phi_z$ 这个因子描述了一个垂直方向的原场所产生的次场之全部角度依赖性。由于只和 ϕ_z 角有关，次场对 z 轴是对称的。

其次，我们注意到次场随 r 的变化是反比关系。我们离天线远，场就弱，这点是讲得通的；但是我们可能没想到是一次方反比关系，因为我们更熟悉的是平方反比定律。按平方反比定律变化的是光的能量或强度，下一节中我们把 $\mathbf{E}$ 的上述表示式变换成能量表示式，这样将出现大家熟悉的 r^{-2} 函数关系。

最后，我们还要想到一点，式(7)中包括因子 c^{-2} 是为了公式在量纲上一致。注意 $\mathbf{E}$ 的单位应是每平方长度上的电荷量。

式(7)描述一个天线发射的场，而天线是由另一个场驱动的。这个场的振动促使天线上电荷振动，这就诱导产生另一个电场。这三者的频率相同。

上述用天线来做说明，对讨论无线电波或电视波可能更为恰当。但我们必须明白，在分子水平上偶极子的作用正像天线一样。因为分子是由带电部分组成的，当辐射通过任一物质时，在辐射的电场作用下，物质中诱导产生一偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$。我们来考虑极化率为 α 的各向同性物质，这时偶极矩与电场间的关系是

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E} \tag{8}$$

设分子位于坐标系的原点，即 $x=0$，我们将式(4)代入式(8)，得到

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}_0 \cos 2\pi\nu t \tag{9}$$

偶极矩可以看作是两电荷间距离 ξ 与电荷量 q 之乘积。因此，一种有用的方式是这样来看待式(9)，即把电荷量视为

$$q = \alpha \mathbf{E}_0 \tag{10}$$

和把电荷间距离视为

$$\xi = \cos 2\pi\nu t \tag{11}$$

于是，电荷的周期性加速度为

$$\mathbf{a}_p = \frac{d^2\xi}{dt^2} = -4\pi^2\nu^2\cos 2\pi\nu t \tag{12}$$

将式(10)与(12)代入式(7)，得到

$$E = -\frac{\alpha E_0 4\pi^2\nu^2\cos(2\pi\nu t)\sin\phi_z}{c^2 r} \tag{13}$$

为使适用范围最广，我们必须记住，场在空间和时间上都是周期性质；因此，式(13)中的余弦因子应与式(4)的相似，即改写成

$$E = -\frac{4\pi^2\nu^2\alpha E_0\cos 2\pi(\nu t - r/\lambda)\sin\phi_z}{c^2 r} \tag{14}$$

式(14)代表离偶极子距离 r 处的次场场强。

§5.4 Rayleigh散射

这一节我们讨论本章要讲的几个光散射理论中的头一个——Rayleigh 散射。我们很快要讲到，当散射中心的尺寸比辐射波长小得多时，Rayleigh 散射才能应用。因此，它对胶体质点的应用受到很大限制，至少当辐射是可见光时是如此。几个散射理论中 Rayleigh 散射最容易弄懂，因此很自然地由此讲起。此外，在后面几节我们引入适当的校正因子，可以将 Rayleigh 散射的应用范围扩充到更大的质点。

当一束辐射照射在一个分子上时，其中一部分辐射将进行上节所说的过程，为偶极子所发射。未发生这种相互作用的光，将通过分子继续沿原来途径前进。与入射光相比，这部分未偏折的透射光将有所衰减，因为原来的光束中有一部分离开原先的途径而被散射掉。注意，这一衰减作用与吸收毫不相干：我们讨论的散射效应是一项经典结果，不涉及量子态间的跃迁。

为了求得通过散射中心的透射光量，必须将各个角度上的散射光进行加和，加和所得代表光的衰减部分。我们说总的光等于透射光与散射光之和，这仅仅指能量守恒而言。换言之，我们所说的加和必须是指光的能量，而不是光的电场强度。

光强的定义是：单位时间内落在单位面积上的辐射能量。因

此，在一定位置上光强之比也就是其能量之比。光的强度也是和辐射电场的平方值成正比。因此，按照式(14)在角度 ϕ_z 上，距离散射中心 r 处散射光的强度 i 为

$$i \propto \frac{16\pi^4 \nu^4 \alpha^2 \mathbf{E}_0{}^2 \cos^2 2\pi(\nu t - r/\lambda) \sin^2 \phi_z}{c^4 r^2} \tag{15}$$

同理，入射光强度 I_0 为

$$I_0 \propto \mathbf{E}_0^2 \cos^2 2\pi\left(\nu t - \frac{r}{\lambda}\right) \tag{16}$$

这两个式子中比例因子相同，故光强之比可写成

$$\frac{i_v}{I_{0,v}} = \frac{16\pi^4 \nu^4 \alpha^2 \sin^2 \phi_z}{c^4 r^2} \tag{17}$$

注意此比式的分子与分母项留有下标 v，它代表垂直振动；从而提醒我们，自式(7)开始所进行的讨论全都基于这样的假设：原辐射在垂直平面内振动。所以散射出的辐射也具有同样的偏振性质。

现在来考虑原辐射为水平振动时产生的散射图型就比较容易了。这时原辐射的电场位于图5.3(a)的 xy 平面内，而我们关心的仍是偶极子的切向投影，它用因子 $\sin \phi_y$ 表示，ϕ_y 是 y 轴与 r 的夹角，如图5.3(a)中所示。因此，我们可以直接写出 $i_h/I_{0,h}$ 的表示式，它是入射光为水平振动时散射光强与入射光强之比

$$\frac{i_h}{I_{0,h}} = \frac{16\pi^4 \nu^4 \alpha^2 \sin^2 \phi_y}{c^4 r^2} \tag{18}$$

图5.4是对上述两个散射强度函数的角度分布的图解说明。大家当能想起，i_v 的散射图型对 z 轴是对称的。垂直振动光的散射强度之实际空间分布，是图5.4(a)绕 z 轴旋转得到的转体图。同样，水平分量的空间分布由图5.4(b)绕 y 轴旋转而得。

倘若入射光是非偏振的，我们可以设想它由等量的水平及垂直偏振光组成，这时强度比等于

$$\frac{i}{I_{0,u}}=\frac{\frac{1}{2}(i_v+i_h)}{I_{0,u}}$$

$$=\frac{1}{2}\frac{16\pi^4\nu^4\alpha^2}{c^4r^2}(\sin^2\phi_y+\sin^2\phi_z) \tag{19}$$

式中，下标 u 表示入射光为非偏振光，因子 1/2 之出现是因为合并了两个相等的入射光。这时，散射光由水平振动分量（正比于

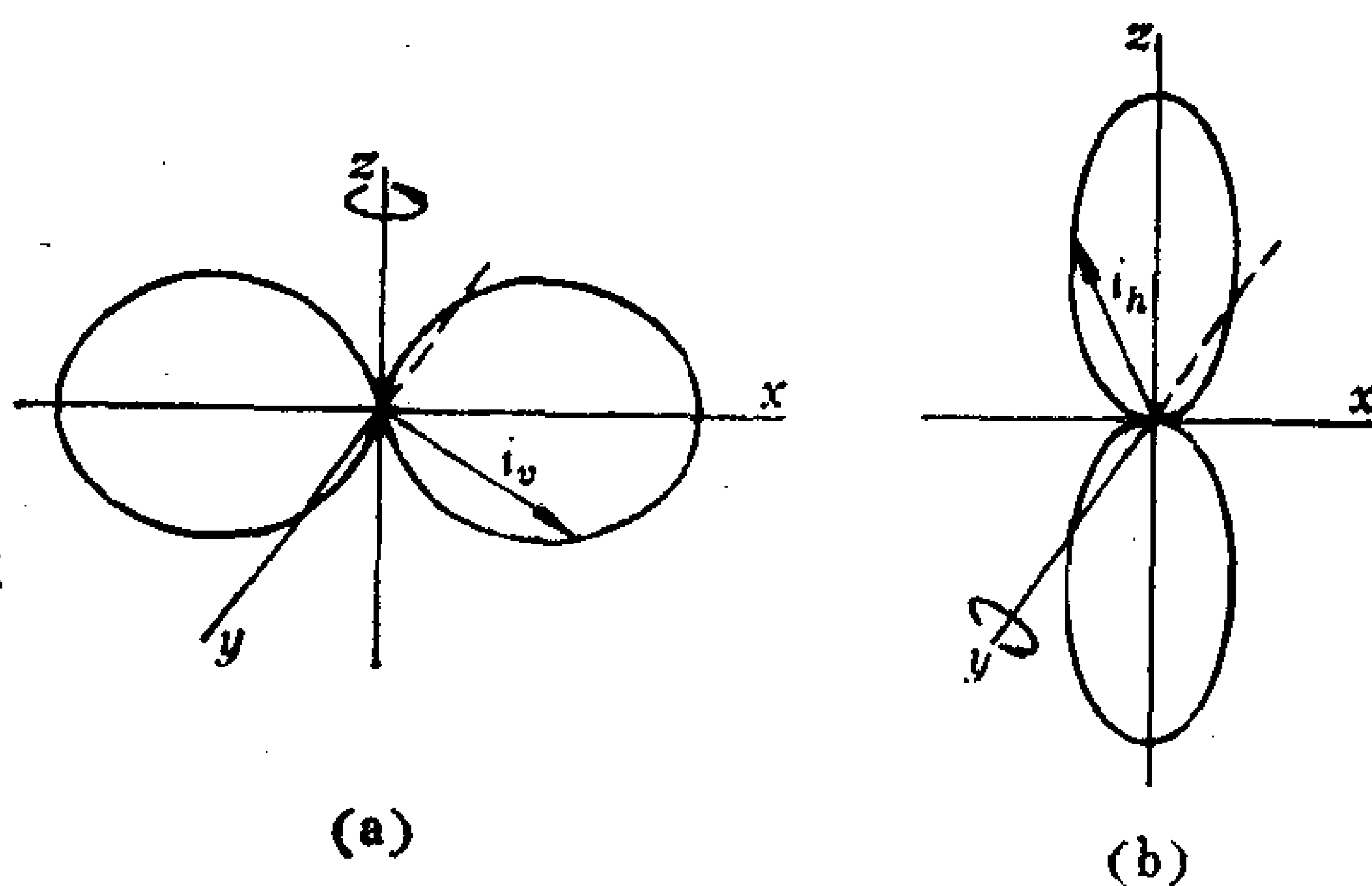


图5.4 位于原点的一个质点的散射光强度图形
(a) 入射光与散射光为垂直振动；(b) 入射光与散射光为水平振动。径向矢量的长度正比于该角度上的散射强度。

$\sin^2\phi_y$)与垂直振动分量(正比于 $\sin^2\phi_z$)构成。对于一个非偏振光源产生的散射光，用两个不同角度描述其强度分布很不方便，幸好用一个角度来代表它们并不困难。

如图5.3(a)所示，ϕ_x 是 x 轴与 r 的夹角。这就是说 $r\cos\phi$ 是 r 在 x, y, 或 z 轴上的投影，视 ϕ 指哪个角度而定。由此得出

$$r^2(\cos^2\phi_x+\cos^2\phi_y+\cos^2\phi_z)=r^2 \tag{20}$$

用 $1-\sin^2\phi$ 代替 $\cos^2\phi$，经重新整理后得到

$$\sin^2\phi_y+\sin^2\phi_z=1+\cos^2\phi_x \tag{21}$$

于是式(19)可以写成：

$$\frac{i}{I_{0,u}}=\frac{8\pi^4\nu^4\alpha^2}{c^4r^2}(1+\cos^2\phi_x) \tag{22}$$

图 5.5 是式(22)作图的结果。显然，$\phi_x = 0$ 与 π 时，强度最大；$\phi_x=\pi/2$ 时，散射光强降至此值的一半。$\phi_x=\pi/2$时，散射光为全偏振，因为只有一个分量对此角度的散射光强有贡献。将非偏振散射光的总强度周线绕 x 轴旋转，便得到散射光总强度的空间分布图。图5.5还画出了 xz 平面内垂直与水平偏振分量的贡献大小。将式(1)代入后，式(22)及其前身式(17)与(18)的写法略有不同，其中式(22)变成

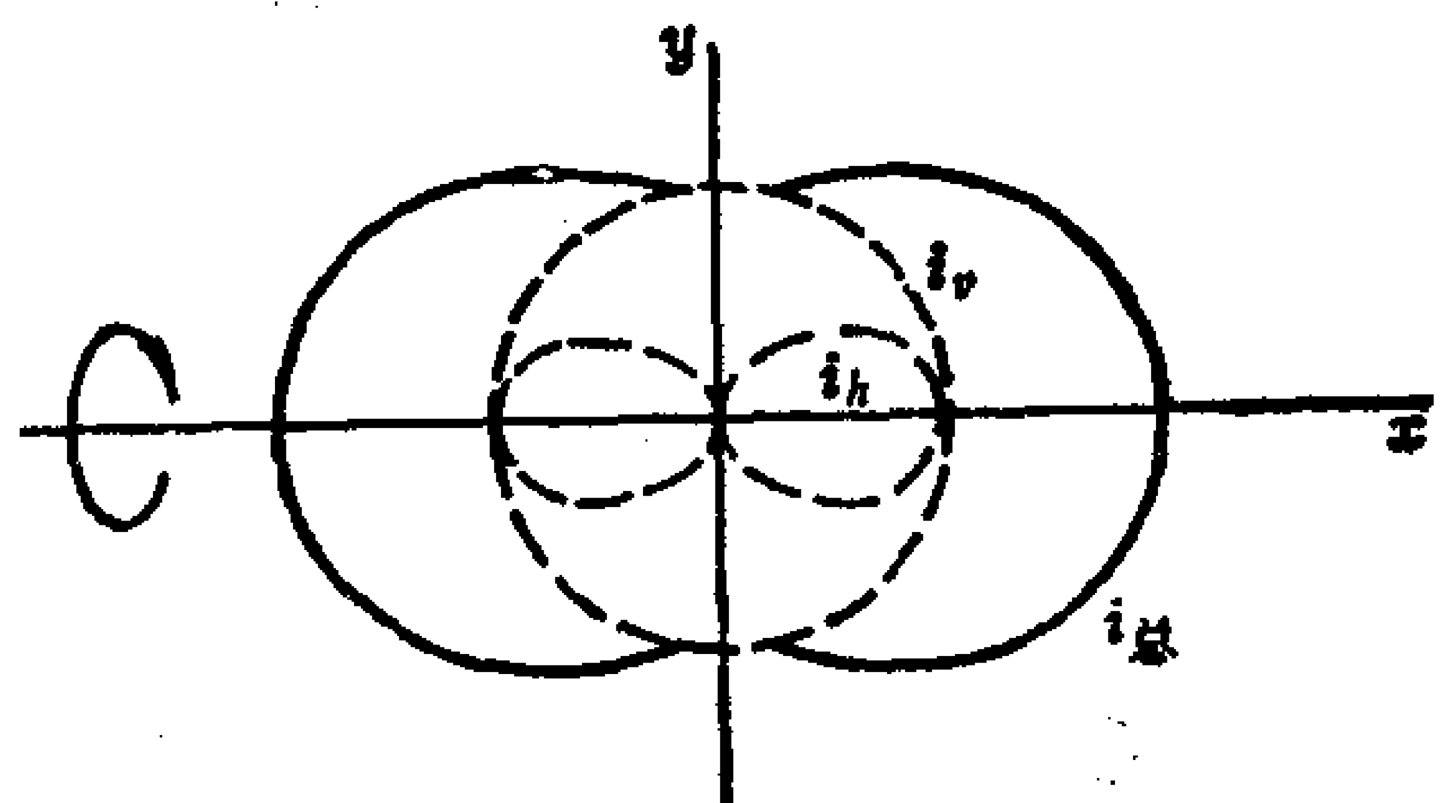


图5.5　位于原点的一个分子的散射光强 i_v, i_h 和其合量 $i_总$ 在 xz 平面内的投影。非偏振光在角度 ϕ_x 上的散射强度与该角上的径向矢量长度成正比。

$$\frac{i}{I_{0,u}}=\frac{8\pi^4\alpha^2}{\lambda_0^4r^2}(1+\cos^2\phi_x) \tag{23}$$

这个方程给出了当入射光为非偏振时，单个分子在坐标 r，ϕ_x处的散射光强。

其次，我们应考虑怎样求得一群分子的散射光。倘若散射样品中分子间相隔很远，如在气体中，则每个分子可以当作独立的散射光源。于是，将式(23)乘上单位体积中的分子数，即得此体积元的散射光表示式。单位体积中的分子数为 $N_A\rho/M$，ρ 与 M 是散射气体的密度和分子量，N_A 是 Avogadro 常数。于是式(23)变成

$$\frac{i_s}{I_{0,u}}=\frac{8\pi^4N_A\rho\alpha^2}{r^2\lambda_0^4M}(1+\cos^2\phi_x) \tag{24}$$

i_s 是单位体积的散射光强(注意下标 s)。

物理化学中讲过，电介质质点的极化率与折光指数间有以下关系：

$$\alpha=\frac{3M}{4\pi N_{A}\rho}\ \frac{n^2-1}{n^2+2} \tag{25}$$

对于 n 值接近 1 的物质，例如不吸收光的气体，这个关系式经简化后非常有用。这时

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{(n+1)(n-1)}{n^2+2}\simeq\frac{2}{3}(n-1) \tag{26}$$

和

$$\alpha\simeq\frac{M}{2\pi\rho N_{A}}(n-1) \tag{27}$$

因此，式(24)可以写成

$$\frac{i_s}{I_{0,u}}=\frac{2\pi^2M}{r^2\lambda_0^4N_A\rho}(n-1)^2(1+\cos^2\phi_x) \tag{28}$$

这一节所述结果是 Rayleigh 在 1871 年推导出的。式(28)在早期有一项很有趣的应用：测量空气的散射光，以测定 Avogadro 数。式(28)也可以用来解释地球周围大气的散射光何以是蓝色，其起因是 i_s 与 λ_0 的四次方成反比关系。举例来说，设比较两种辐射，其波长相差一倍，则短波长的散射强度将比长波长的大16倍。虽然红光与蓝光的波长相差没有这么多，但白光(如日光)中蓝光成分的散射要比红光强得多，因而头顶上天空呈现蓝色。日落时，我们看到的主要是透射光。既然蓝光大部分被散射掉，故日落时分天空呈现红色。当散射分子能吸收光，或者当大气中含有尘粒、水滴或尺寸大于普通气体分子的其他质点时，上述简单图象就不再适用。

§5.5 Rayleigh 散射用于溶液：涨落现象

式(23)变成式(24)的关键是要求各个分子相距足够远，以便

当成独立的散射源。这项假设对气体是成立的，但液体中分子间相距很近，所以从不同中心发射的波间出现干涉作用。事实上，如果分子是无序排列并且位置固定的话，液体中的所有散射光将因干涉而全部抵消掉。然而，纯液体确实散射光。这时，作为散射中心的不是单个分子，而是涨落引起的压缩或稀疏小域。

在第三章我们讲过，分子运动导致分子水平上的小的密度涨落。虽然液体的平均密度是个恒值，即等于其实验值，但液体中存在着瞬间的小域，它的密度大于或小于平均值。

液体溶液也因类似的机理散射光。溶液的散射有两个来源：溶剂的密度涨落与溶质的浓度涨落。前一起因用经验方法很容易处理，即从溶液散射光强度的测量值减去溶剂的“空白”校正值。本节我们要讨论的是余下的散射，它起因于溶液中溶质浓度的涨落。

溶液中小体积元 δV 的浓度涨落导致其性质发生变化。为具体分析此种情形，我们先定义 δc 与 $\delta\alpha$ 分别为此体积元中溶液浓度与极化率的涨落值。首先我们要承认，这两个量的平均值为零，因为涨落有正有负。虽然平均值为零，它们的方均值不等于零。大家记得，我们在§3.11和§3.12中讨论扩散引起的质点位移和无规线团中键段的位移时，曾遇到类似的情况。对于这两种情形，考虑了位移平方的平均值，得到的量才有意义。同样，δc 和 $\delta\alpha$ 的平均值为零，但其方均值不等于零。式(23)表明，散射光的强度取决于极化率的平方值。由此我们可以得出，将式(23)应用于溶液散射的办法是把式中的 α^2 用 $\overline{\delta\alpha^2}$ 代替之：

$$\frac{i}{I_0}=\frac{8\pi^4\overline{\delta\alpha^2}}{r^2\lambda^4}(1+\cos^2\phi_x) \qquad (29)$$

注意：式中采用的是光在介质中的波长 λ，而不是真空中的波长，因为到达散射中心者是波长为 λ 的光。

其次，我们必须考虑怎样将此结果进而用于单位体积的溶液和怎样将 $\delta\alpha$ 与 δc 联系起起。这些扩充应用包含的步骤并不难，

但很长。因此，我们不准备一步步详细推导，而是仅就其中一些关键步骤，连同其简要说明一起总结在表 5.1 中。表中将每个主要替换项连同式(29)的相应改写式一起列出，改写式反映了做有关替换后的累积结果。例如，表中第一项是将式(29)乘以 1 立方厘米中的体积元数 $1/\delta V$，使式(29)变换成单位体积的散射光相对强度 i_s/I_0 的表示式。

表 5.1 所列说明虽然简略，但对有兴趣的读者进一步详细推导所需的关系式提供了线索。表中只有第三项，即 $\overline{\delta c^2}$ 与 $\partial^2 G/\partial c^2$ 关系，其证明要比表中的定性说明复杂得多。

这些替换的累积结果是把式(29)中的 $\overline{\delta a^2}$ 变换为一串其他因子，而这些因子全都是可以实验测量的，它们是：

1. 折光指数梯度 dn/dc：这是溶液折光指数对其浓度图上的局部斜率。
2. 溶液浓度 c：其单位用单位体积中的克数表示。
3. $(\partial\pi/\partial c)_0$：这个量自平衡溶液求得，此即下标的含义。

根据这些替换关系，式(29)变成：

$$\frac{i_s}{I_0}=\frac{2\pi^2(ndn/dc)^2kTc}{r^2\lambda_0^4(\partial\pi/\partial c)_0}(1+\cos^2\phi_x) \tag{30}$$

在第四章，我们曾导出溶液的平衡渗透压和浓度间的函数表示式。将式(4.50)的第二维利系数值并入后，式(4.48)可以写成

$$\pi=RT\left(\frac{c}{M}+Bc^2\right) \tag{31}$$

因为式(31)是在平衡时应用，我们可以从式(31)求出 $(\partial\pi/\partial c)_0$：

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)_0=RT\left[\frac{1}{M}+2Bc\right] \tag{32}$$

合并式(30)与(32)，得到

$$\frac{i_s}{I_0}=\frac{2\pi^2(ndn/dc)^2c}{N_A r^2\lambda_0^4(1/M+2Bc)}(1+\cos^2\phi_x) \tag{33}$$

在介绍光散射的实验方法前，为方便起见先定义几个量。首先，Rayleigh 比 R_θ的定义是

$$R_\theta = \frac{i_s r^2}{I_0(1+\cos^2\theta)} \tag{34}$$

θ 是在水平面内测量的 ϕ_x值。根据式(34)，Rayleigh 比应与 θ，r 无关。这项实验验证是检验 Rayleigh 理论能否代表实验数据的一种方法。其次，把式(33)中的数字常数和光学常数合并成一个常数更为方便，即

$$K = \frac{2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4} \tag{35}$$

改用这些符号后，式(33)变成

$$R_\theta = \frac{Kc}{1/M + 2Bc} \tag{36}$$

或

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2Bc \tag{37}$$

此式表示，以 Kc/R_θ对 c 作图应得一直线，其截距和斜率的意义如下

$$截距 = \frac{1}{M} \tag{38}$$

$$斜率 = 2B \tag{39}$$

比较式(38)、(39)与式(4.49)、(4.50)，可以看出以 π/RTc 对 c，以 Kc/R_θ对 c 分别作图，则(a)对单分散胶体，截距值相同(关于多分散体系，所得平均值在 § 5.7中讨论)；(b)两者斜率相差因子 2，光散射结果的斜率大。

式(34)定义的 Rayleigh 比有明确的含义，然而，其物理图象的形象化有点困难。在讨论光散射实验部分之后，我们将会明白，R_θ直接正比于溶液的浊度，而浊度与吸收一样可以用光度法测定之。

表5.1 式(29)变换成式(30)过程中的一些关键替换项及其说明

替换项	说明	对式(29)的累积效果
$\frac{\overline{\delta\alpha^2}}{体积} = \frac{1}{\delta V}\overline{\delta\alpha^2}$	(1)$1cm^3$溶液有$\frac{1}{\delta V}$个体积为δV的小域	$\frac{i_s}{I_0} = \frac{8\pi^4\overline{\delta\alpha^2}}{r^2\lambda^4\delta V}(1+\cos^2\phi_x)$
$\overline{\delta\alpha^2} = \left(\frac{\delta V}{4\pi}\right)^2\left(2n\frac{dn}{dc}\right)^2\overline{\delta c^2}$	(1)用δV代替式(25)中的$\frac{M}{\rho N_A}$ (2)当$n \simeq 1$，$\alpha = \frac{\delta V}{4\pi}(n^2-1)$ (3)$\delta\alpha = \frac{\delta V}{4\pi}2ndn$ 和 $dn = \frac{dn}{dc}\delta c$	$\frac{i_s}{I_0} = \frac{2\pi^2\delta V(ndn/dc)^2\overline{\delta c^2}}{r^2\lambda_0^4}(1+\cos^2\phi_x)$*
$\overline{\delta c^2} = \frac{kT}{(\partial^2 G/\partial c^2)_0}$ (下标0代表平衡值)	(1)围绕平衡值，G的Taylor级数展开式(附录A)： $G = G_0 + \left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_0\delta c + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_0(\delta c)^2$ (2)平衡时$\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_0 = 0$ (3)因为涨落的起因是热能$\left(每个自由度\frac{1}{2}kT\right)$，故$G - G_0 \simeq \frac{1}{2}kT$	$\frac{i_s}{I_0} = \frac{2\pi^2\delta V(ndn/dc)^2 kT}{r^2\lambda_0^4(\partial^2 G/\partial c^2)_0}(1+\cos^2\phi_x)$
$\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} = \frac{\delta V}{\overline{V}_1 c}\left(-\frac{\partial\mu_1}{\partial c}\right)_0$	(1)$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$	$\frac{i_s}{I_0} = \frac{2\pi^2(ndn/dc)^2 kT\overline{V}_1 c}{r^2\lambda_0^4(-\partial\mu_1/\partial c)_0}(1+\cos^2\phi_x)$

(续表)

替换项	说　　明	对式(29)的累积效果
	(2)因为 $\overline{V}_1 dn_1 = -\overline{V}_2 dn_2$, $dG = \left[\mu_2 - \frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}\mu_1\right] dn_2$ (3)因为 $M dn_2 = dc\delta V$, $\frac{dG}{dc} = \left[\mu_2 - \frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1}\mu_1\right]\frac{\delta V}{M}$ (4)根据 Gibbs-Duhem方程 $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} = -\frac{\delta V}{M}\left[\frac{\overline{V}_2}{\overline{V}_1} + \frac{n_1}{n_2}\right]\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_0$ *** (5) $c = \frac{n_2 M}{n_1 \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2}$ **	
$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_0 = -\overline{V}_1\left(\frac{\partial \pi}{\partial c}\right)_0$	(1)利用式(4.34)	$\frac{i_s}{I_0} = \frac{2\pi^2(n dn/dc)^2 kTc}{r^2 \lambda_0^4 (\partial \pi/\partial c)_0}(1 + \cos^2\phi_x)$

*原文此式中λ_0写成λ，不妥，已订正。表中此栏的其他式子亦是如此——译者注。

**原文此式有误，已改正——译者注。

***原文此式缺$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c}\right)_0$项，应补上——译者注。

§5.6 光散射的实验方面

应用式(37)以测定M与B时，显然式中所有其他的量应先予以测量。为便于讨论，可将这些因子分成两类：光学项与浓度项。首先，浓度主要是通过渗透压方程进入光散射公式的，因此，其应用条件和渗透压法的相同。特别是，光散射的测量应在等温条件下进行。除了单位体积中的克数(c的单位)外，也可以采用其他浓度单位，但几乎都不象它那样有用。阅读文献时，读者应注意，不同的研究人员采用的c单位可能不同。

式(37)中的其余变量皆属光学方面。需要知道具体数值的有溶液的折光指数和溶液折光指数梯度dn/dc[均包含在式(35)的K中]，以及 Rayleigh 比[式(34)*]。这些光学参数都有波长依赖性；因此，应在同一波长下测量之。此工作波长的数值也就是K中λ_0的具体值。

实际测量溶液的折光指数并不困难，但要得折光指数梯度要麻烦得多。推导式(33)时的假设使其应用只限于稀溶液。稀溶液的折光指数随浓度的变化很小。因此，以n对c作图(其斜率等于dn/dc)，图形接近水平线。由于光强比与dn/dc的平方值有关，显然式(33)能否获得成功取决于得到此数值很小的量的准确度。测量不同浓度溶液的折光指数绝对值，再根据差值或图解法确定dn/dc，引入的误差将令人无法接受。因此，必须采用更精确的方法以测量这个量。

示差折射仪是专门测量折光指数差值的装置。借助示差折射仪，可以以所需精度直接测量出溶液与溶剂的折光指数差。我们不准备讨论示差折射仪的理论或方法，这里指出一点就够了：这类仪器有商品出售，它能够测量的折光指数差最大值为0.01，灵

---

*原文误为式(35)——译者注。

敏度是小数点后第六位上约为3。因此，示差折射仪是进行光散射实验的实验室必不可少的辅助设备。

现在我们来考虑光强度的实际测量。光散射光度计与一般分光光度计不同之处主要在于：测量散射光的光电池安放在一个臂上，利用此臂可以任意调节光电池相对于样品的角度位置。在商品光散射装置中，检测器安置在转台上，转台的中心与样品中心相重合，因而角度ϕ_x是水平面内的测量值。今后我们用符号θ代表水平面内的观测角，它从透射光束的方向上量起，这时$\theta=0°$。因此，入射光束照射在样品上时$\theta=180°$。图5.6是光散射光度计的顶视示意图。

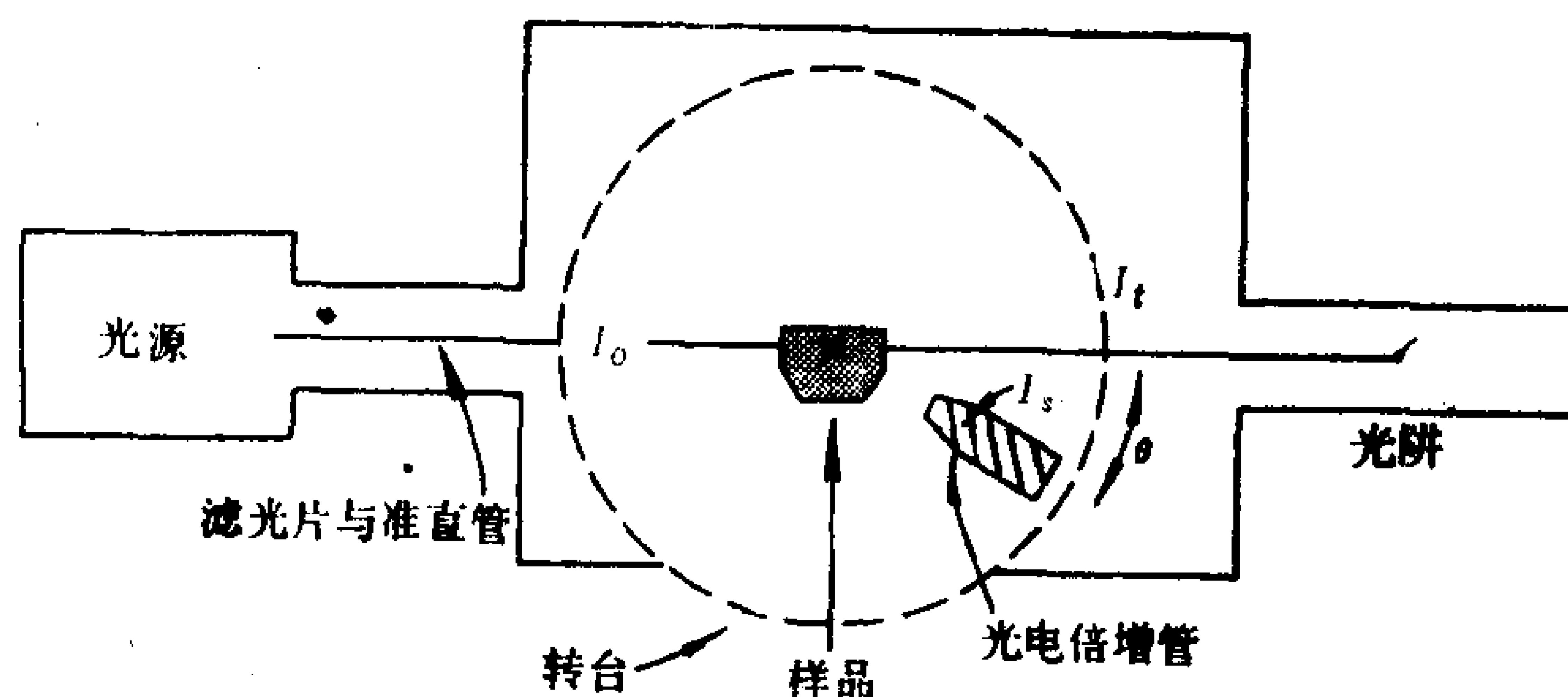


图5.6　光散射光度计的顶视示意图及θ的定义

光散射光度计包括许多不同的部件。首先要有光源，通常采用汞蒸气灯。其次是滤光片，以供给单色辐射。大多数测量是用436或546nm 汞线进行的。光线应仔细调至平行，以使样品象理论要求的那样受一束平行光线照射。仪器中还附有偏振片，这样可以用偏振光进行实验。散射光的强度很弱，故需灵敏的光电倍增管放大信号。光电倍增管的输出端连接到高灵敏度电流计或记录仪上。

散射室内部必须涂黑，以防止来自仪器的反射光进入光电倍增管中。除去透射光束则尤为重要，故在散射室的0°位置上设一

光阱。

盛放散射溶液的测量池，在测量散射的角度上应具有平面窗。八角形池(实际上只用了八角形的一半)非常方便，因为在0，45,90,135和180°处均为平面。也有用圆柱形池的，但必须对来自池壁的反射进行校正。不论池是什么几何形状，池务必清洁干净，否则指纹印产生的散射可以超过溶质的散射！溶剂也必须纯化，以除去所有无关物质。通常采用熔结玻璃进行过滤，或者离心方法以除去尘粒，尘粒的存在使得测量失去意义。

校正光散射光度计最简便的方法，是用合适的标准样品做参比标准。虽然聚合物溶液和胶态二氧化硅的分散体可以用于此项目的，商品光散射光度计都附有乳色玻璃作为参比标准。

图5.7是一台光散射光度计的照片，它的一侧已卸下，以显示其内部结构。这台仪器是2000型 Brice-Phoenix 通用光散射光度计(Virtis 公司)。照片中装有光电倍增管的臂的位置约在 $\theta = -10°$处。

除了光电倍增管能够活动之外，光散射光度计和一般的分光光度计几乎完全相同。后者测量的是透射光光强和入射光光强之比 I_t/I_0。用这个量表示时，单位光程上之吸收 ε 的定义是

$$\varepsilon = -\ln\frac{I_t}{I_0} \tag{40}$$

现在我们来考察吸收与散射光强度之间的关系。在非吸光物质的光散射实验中，透射光强度等于入射光强度减去所有方向上的散射光强度 I_s:

$$I_t = I_0 - I_s \tag{41}$$

合并式(40)与(41)得到

$$\varepsilon = -\ln\left(\frac{I_0 - I_s}{I_0}\right) = -\ln\left(1 - \frac{I_s}{I_0}\right) \simeq \frac{I_s}{I_0} \tag{42}$$

取对数的级数展开式(见附录A)的第一项，得到上式中的近似结果。§5.4与§5.5中讨论的全部内容只限于稀溶液和小 n 值。因

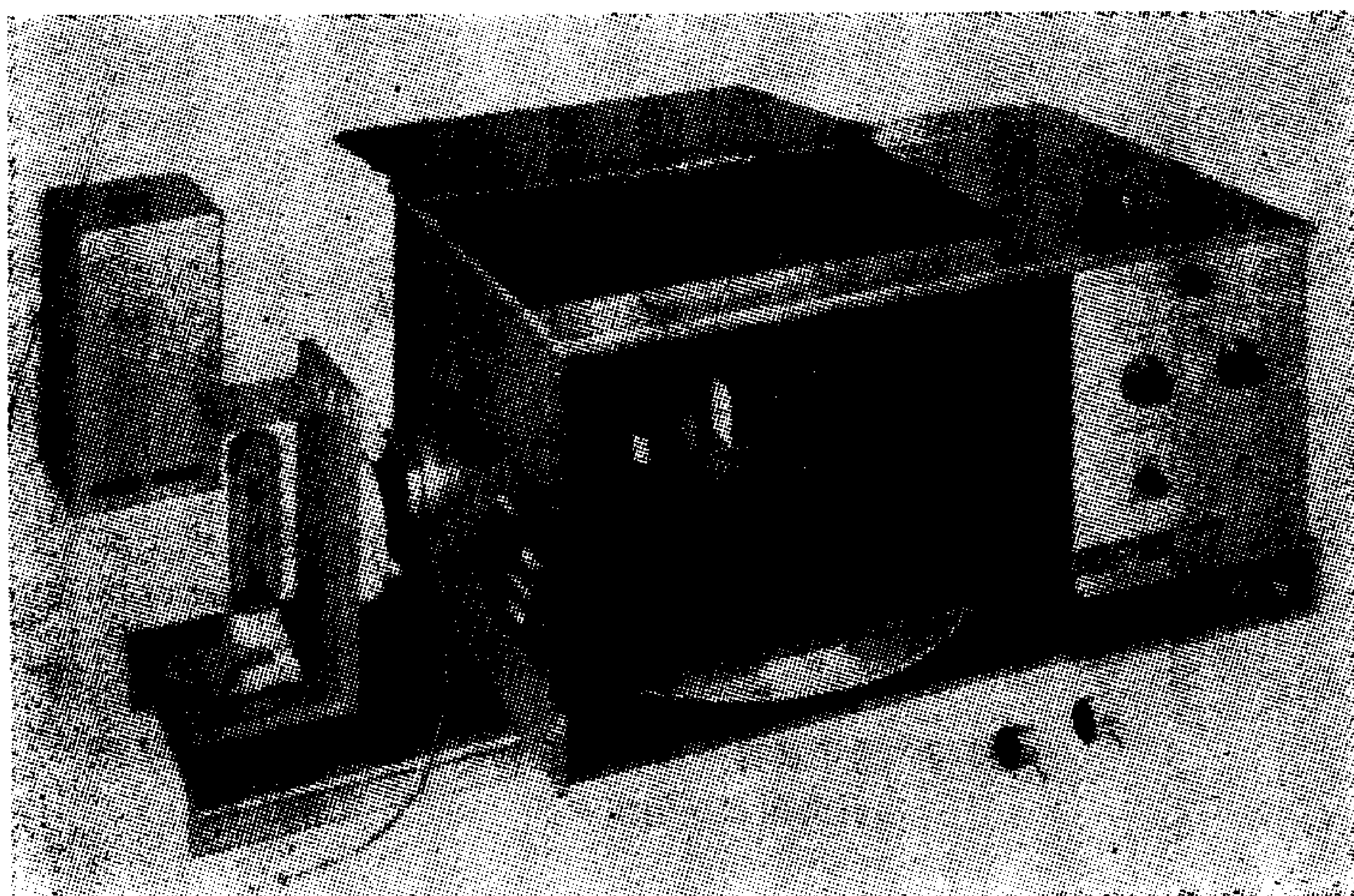


图5.7 Brice-Phoenix通用光散射光度计的剖视照片
(Virtis公司，加德纳，纽约)

此，式(42)中的近似结果适用于我们至今讨论的体系。当光的衰减由散射引起时，比值 I_s/I_0叫作浊度(τ)，而不叫吸光度。

式(42)中 I_s这个量和某一点(r,ϕ_x)的散射光强不是一回事，I_s等于所有角度上散射光强之和：

$$\frac{I_s}{I_0}=\sum_{\substack{\text{全体}\\\text{角度}}}\frac{i_s}{I_0} \tag{43}$$

此加和可以用积分式代替如下。如图5.8所示，在半径为 r 的球面上，与水平轴夹角为 ϕ_x的面积元 dA 是：

$$dA=2\pi r\sin\phi_x(rd\phi_x) \tag{44}$$

因此，总散射强度比为

$$\frac{I_s}{I_0}=\int_0^\pi\left(\frac{i_s}{I_0}\right)2\pi r^2\sin\phi_x d\phi_x \tag{45}$$

将式(33)与(35)代入此式，得到

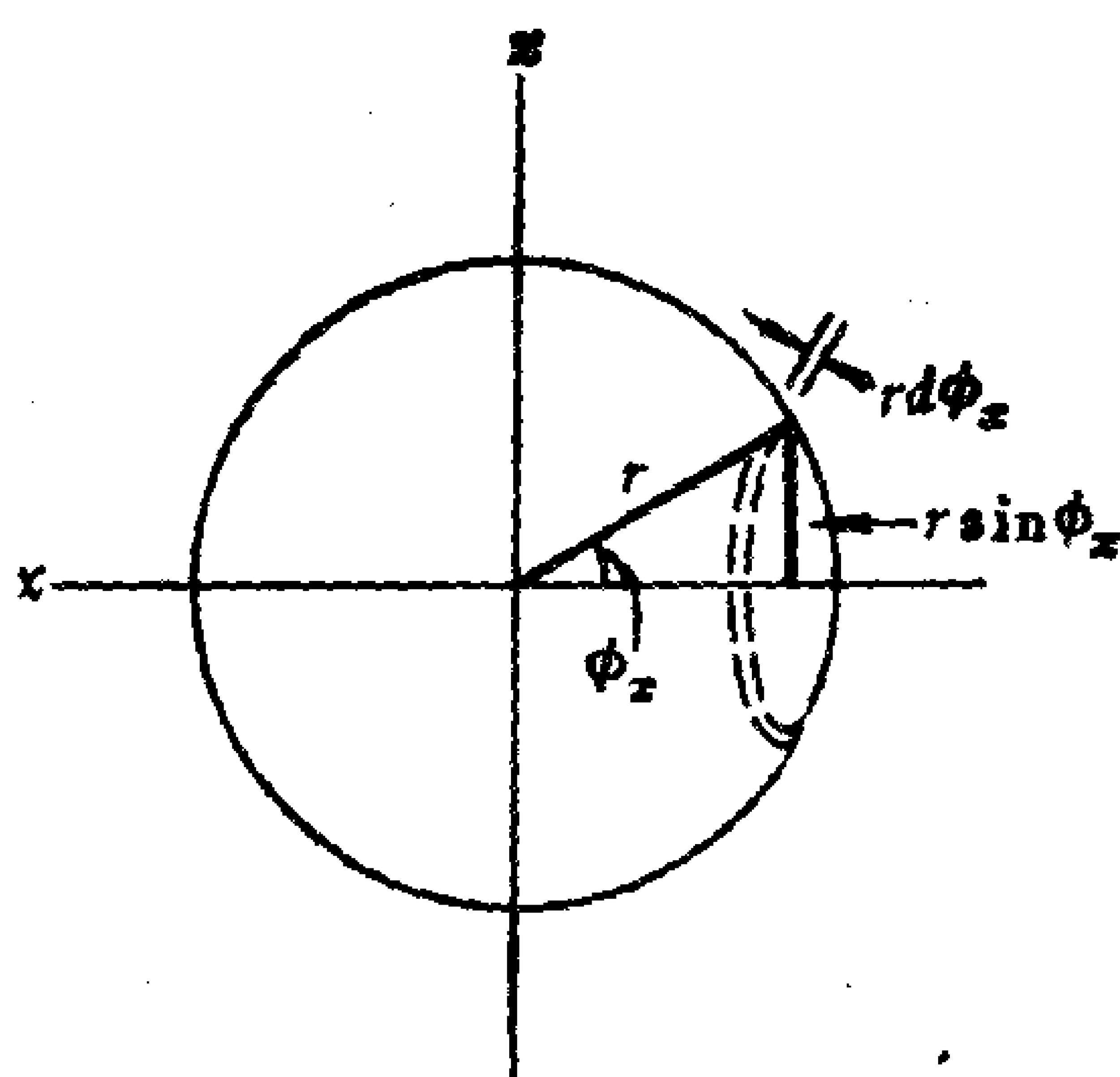


图5.8　为了求得全体角度上散射光强之和，
有关面积元的定义。

$$\frac{I_s}{I_0}=\int_0^{\pi}\frac{Kc(1+\cos^2\phi_x)2\pi r^2\sin\phi_x d\phi_x}{r^2(1/M+2Bc)} \tag{46}$$

式(46)中因子 r^2 可以消掉，对 ϕ_x 的积分值为8/3，于是，

$$\frac{I_s}{I_0}=\tau=\frac{16\pi Kc}{3(1/M+2Bc)} \tag{47}$$

参数 H 定义为此式的常数部分，即

$$H=\frac{16\pi K}{3}=\frac{32\pi^3 n^2(dn/dc)^2}{3N_A\lambda_0^4} \tag{48}$$

于是式(47)变成

$$\frac{Hc}{\tau}=\frac{1}{M}+2Bc \tag{49}$$

式(37)与(49)在形式上相似，它可以帮助我们更好地理解 Rayleigh 比 R_θ 的物理意义。当光的衰减纯属散射引起时，Rayleigh 比直接正比于单位光程上光的衰减，即测得之吸光度。此种情形下，吸光度称做浊度更为恰当。

表5.2 各种光散射参数的CGS单位一览表

量	单位
c	g/cm^3
dn/dc	cm^3/g
$1/M$和Bc	mole/g
B	mole cm^3g^{-2}
i_s/I_0[式(33)]	cm^{-3}(即每单位体积)
K和H[式(35)和(48)]	mole cm^2 g^{-2}
$\frac{Hc}{\tau}=\frac{Kc}{R_\theta}$	mole/g
R_θ和τ[式(34)和(47)]	cm^{-1}(即每单位光程)

列出光散射结果时，各个量的量纲必须一致，其单位如表5.2所示。现在我们来考虑对符合理论假设的体系，自光散射实验得到的一些实际结果。

§5.7 光散射实验结果：重均分子量

上一节我们讨论了怎样测量浊度和分析测量结果，以得到胶体化学感兴趣的一些参数的数值。图5.9是三个不同级分的聚苯乙烯在丁酮中，Hc/τ 对 c 的作图结果。图示的测量在25℃进行，所用波长为436毫微米。根据式(49)*，从直线的截距值求得三个级分的分子量，其数值在图中标出。应该指出，三根直线的斜率基本上相同，此情形和图4.4(a)的渗透压数据十分相似。

乍一看，光散射实验所得结果似乎并未超出渗透压法。诚然，单分散胶体确是如此，至少我们至今讨论过的一些实验是这样。在渗透压与光散射结果中，表面上看来其中有一种是多余的，但不应认为这两种方法纯粹是彼此重复。首先，渗透压法要有一个合适的半透膜，而光散射不受此限制。其次，浊度测量无须等待

* 原文误为(44)——译者注。

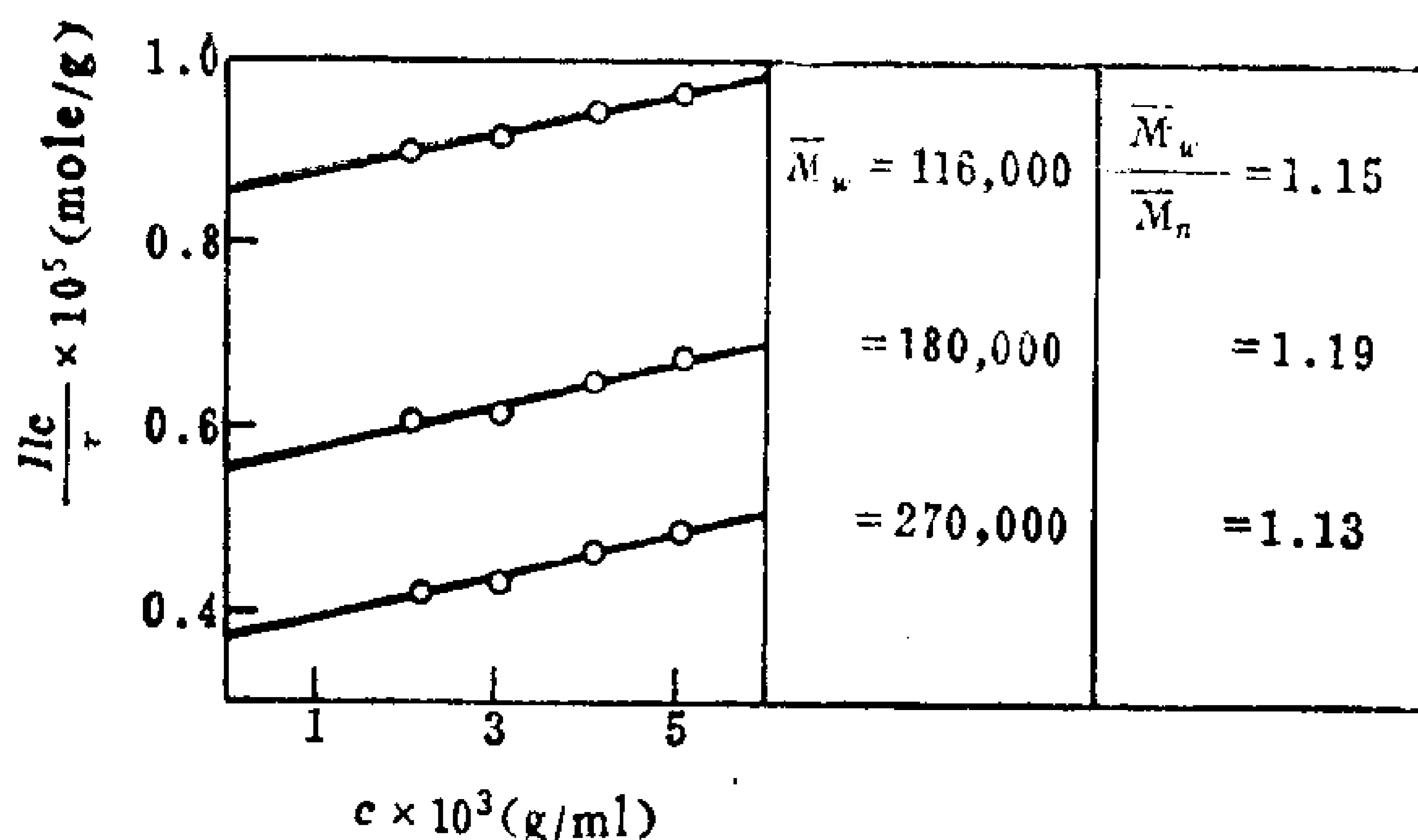


图5.9 三个不同级分的聚苯乙烯在丁酮中的Hc/τ-c图，并标有相应的$\overline{M}_w$和$\overline{M}_w/\overline{M}_n$值。〔引自B.A.Brice, M.Halwer, and R.Speiser, *J.Opt.Soc.Am.*40:768(1950).〕

平衡，因而可以用于随时间变化的体系，这对渗透压法则是不可能的。除了这些实际问题外，光散射和渗透压法在其他方面也不尽相同。在下面几节介绍了光散射的其他特性之后，其中有些区别就会清楚了。另一个重要区别是，对多分散体系测得的分子量平均值的性质不同。

我们在第四章讲过，渗透压法可以测定多分散胶体的数均分子量。在导出式(37)与(49)过程中，都包括了渗透压项，似乎从浊度实验也会得到同一类型的平均值。其实并不如此。下面的论述说明光散射测量的是重均分子量。

对多分散体系，式(49)表示浓度实验值、浊度实验值和均分子量间的关系：

$$\frac{Hc_{exp}}{\tau_{exp}}=\frac{1}{M} \tag{50}$$

因为分子量是从无限稀释处的截距求出的，故书写式(50)时，只需考虑式(49)的第一项就够了。同样，我们可以预期，式(49)也

适用于多分散体系的每个分子量级分。

$$\frac{Hc_i}{\tau_i}=\frac{1}{M_i} \tag{51}$$

我们希望确定$\overline{M}$值和M_i值分布之间的关系。为此，我们记住

$$c_{\exp}=\sum_i c_i \tag{52}$$

和

$$\tau_{\exp}=\sum_i \tau_i \tag{53}$$

合并上面四式，得到

$$\overline{M}=\frac{\tau_{\exp}}{Hc_{\exp}}=\frac{\sum_i \tau_i}{H\sum_i c_i}=\frac{H\sum_i c_i M_i}{H\sum_i c_i}=\frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} \tag{54}$$

记住$c_i=n_iM_i/V$，于是我们可以写出

$$\overline{M}=\frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}=\overline{M}_w \tag{55}$$

式(55)就是式(1.21)定义的重均分子量$\overline{M}_w$。

在第一章我们曾讲过，计算数均分子量时采用各分子量级分的质点数目作为加权因子。对于重均分子量，级分中质点重量是加权因子。由于这个原因，分布中大质点对重均值的影响特别大。所以，多分散体系的重均分子量总是大于数均分子量。如我们在第一章所述，这两种不同分子量的比值是对试样多分散性的一种有用的量度。图5.9也列出了此研究用的分级样品的两种平均分子量之比值。

这样我们就会明白，对多分散体系而言，渗透压法与光散射只是表面看起来重复。事实上，这两种分析方法一起应用，可以对体系的特性提供更多的情报。

式(49)表明，光散射图的斜率是渗透压法作图斜率值的两倍。除因子2外，两者的斜率也还有细微的差别，原因是两法的第二维利系数值不等。式(4.50)指出，第二维利系数与溶质分子

量的平方值成反比。对于多分散体系，此即相应的平均分子量。由于重均分子量大于数均分子量，在考虑了因子 2 之后，光散射测定的第二维利系数 B 值要比渗透压法的小些。

除了刚才所说的差别外，对光散射的第二维利系数的解释与§4.7中所述完全相同。但必须注意：式(49)不能用于带电体系，理由是大离子的电荷也是个涨落量，在提出带电质点的散射理论时，对此必须加以考虑。所做的分析表明，这时以 Hc/τ 对 $c^{1/2}$ 作图得一直线，斜率的极限值* 与电荷量的方均值 $\overline{z^2}$ 成正比，并且预示这时斜率是负的。

在结束本节时应该强调指出，用浊度值作图表示光散射实验时，是指对溶剂散射已做校正的溶液浊度。还有，式(49)的整个理论推导是基于散射子为各向同性这一假设。在这种情形下，正如由图5.5可见，非偏振入射光产生的散射束在 $\theta=90°$ 处为全偏振。当各向异性质点存在时，在90°处的散射光有退偏振作用。在样品与光电倍增管之间插入一偏振片，即可测出散射光中水平振动与垂直振动分量之比值。根据此退偏振比的测量值，对各向异性要引入一校正因子(称为 Cabannes 因子)。例如，对图5.9中 $M=116,000$ 的样品，90°处两振动分量的比值为0.013，相应的 Cabannes 因子等于0.98。浊度应乘以这个因子进行校正，因为各向异性可以增加散射光量。

§5.8 对大质点的扩充应用

在本章余下部分我们将看到：对样品的散射光之研究，可以推演出关于散射质点的大量有用资料，至少在某些情况下是如此。在导出 Rayleigh 理论并用于溶液时，我们假设了一定的模型，并得出某些变量，亦即影响散射光强的某些因素。在将光散

* 指浓度无限稀释处的斜率值——译者注。

射理论扩充用于更复杂的体系之前，为方便起见，我们再来复习一下 Rayleigh模型的几项假设：

1. 散射中心是各向同性的、不吸收光的电介质。
2. 散射子的折光指数不太大[见式(26)]。
3. 质点尺寸比光的波长小。

最末一项假设是 Rayleigh 理论的基础，早在式(14)中就已包括进去，那时假设了驱动振动偶极子的场在散射中心的各处都是相同的。应用此假设时，一般认为质点尺寸不应大于 λ 的约二十分之一。

式(49)使人联想起，光散射是适宜于研究胶体大小范围质点的理想手段，因为浊度随质点分子量而增大。但是，推导式(49)所根据的假设产生了限制。Rayleigh 理论指出：浊度随分子量而增强，至少当质点尺寸超出约 $\lambda/20$前是如此。我们至此所介绍的理论，都无法阐明更大的质点产生的散射光。我们在下一节讨论的 Debye 理论，将给我们指出怎样来克服此种限制。

Rayleigh 近似处理指出，散射光强度取决于光的波长、体系的折光指数(如前述，受一定限制)、观测角和溶液浓度(只限于稀溶液)。Rayleigh 理论之所以把散射子的大小与形状(M 和 B)包括进去，是由于热力学上的考虑，而不是光学上的考虑。

一个全面的光散射理论，容许其全体变量，包括质点大小与形状在内，在很大的范围内变动，这样的理论极为复杂。正因为这种复杂性，许多处理(诸如 Rayleigh 理论)都属近似性质，适用的参数值范围较窄。在 Debye 近似处理中，大多数上述限制继续成立，只是对质点大小的限制放宽，松动很多，但同时对低折光指数值的规定甚至变得更为严格。正如我们即将看到的，Debye 近似处理给光散射理论增添了一些复杂性，它以折光指数范围变窄来换得很大的质点大小范围。由此得到一个很实在的收获：我们将能够测定散射质点的特征线性大小，而**无须**对质点形状**作任何假设**。除了显微镜直接观察外，我们是首次遇到单独一

种方法能够提供这样的数据。在具体应用时，用增加点复杂性的代价来换取这样的有用资料，肯定是上算的。

在导出 Debye 理论时，我们将略去大部分数学细节，而是着重理论的主要概念、它的应用范围、以及某些极限情形下的合理性问题。

§5.9 Debye 散射理论

Rayleigh 近似处理局限于尺寸比光波波长小的质点。假定对散射质点模型放宽这一限制，质点尺寸可以和波长 λ 相近。这种情况下同一个质点的不同部位都将是散射中心。由于这些不同散射中心间的距离和波长属于同一数量级，故同一质点的不同部分散射出的光波间将出现干涉现象。

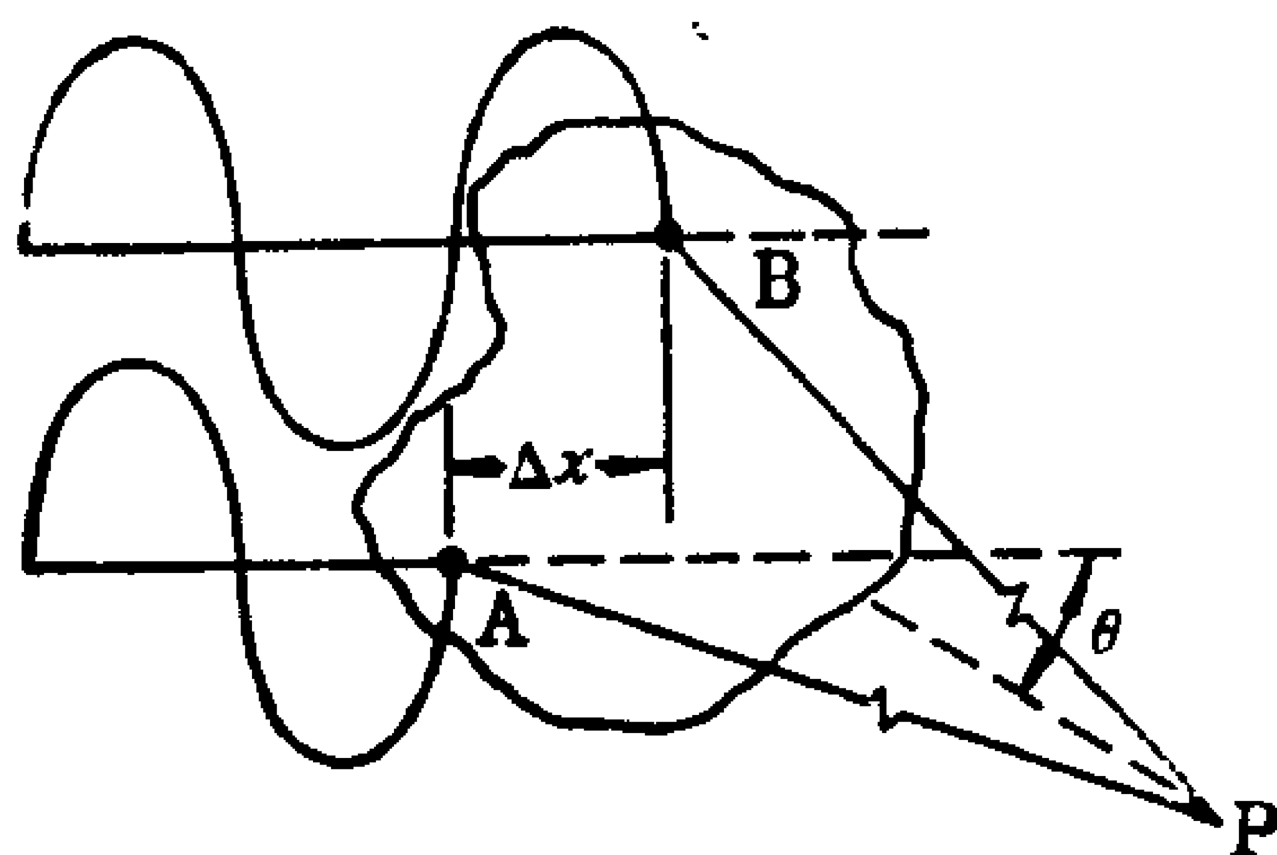


图5.10 质点大小与 λ 相近时，同一质点的两个不同部位产生的散射光的示意说明。

图5.10说明干涉是怎样产生的。当 λ 射光束照射在散射子的两个不同部位 A，B 上时，其电场间有相位差。从每个位置出来的散射光，其特点是它的场和在这些位置上诱导产生出振动作用的原场是相同的*。因此，从 A，B部位散射出来的光有相位差，在远距离(与 Δx 相比)处，如图5.10中的 P 处观察时将出现干涉作用。于是，式(34)定义的 Rayleigh 比应乘一较正因子 $P(\theta)$，以对以前未曾考虑的干涉效应进行校正。关于 $P(\theta)$，可预测如下几点：

1. 质点尺寸比光的波长小得多时，$\Delta x \to 0$，$P(\theta) \to 1$。这种情形下就无需校正。

---

* 指散射光(次场)的频率和相位与原场的相同——译者注。

2. 如符号 $P(\theta)$所暗示的那样，校正因子是观测 角的函数，因为它实质上是项干涉效应。

3. 式(37)两边的分母都乘以 $P(\theta)$，代表因干涉对 i_s(i_s 是无干涉时的理论计算值)的校正：

$$\frac{Kc}{i_s P(\theta) r^2/[I_0(1+\cos^2\theta)]}=\frac{1}{P(\theta)}\left[\frac{1}{M}+2Bc\right] \qquad (56)$$

4. P 处测得的散射 光 实 际 强 度 i_p，等于 i_s 乘 $P(\theta)$。因此，Rayleigh 比的实验值遵守下面的修改后的(37)式：

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{P(\theta)}\left[\frac{1}{M}+2Bc\right] \qquad (57)$$

从以上几点考虑不难看出，将前面理论进而应用于大质点的途径是求出 $P(\theta)$。要想以一般方式做到这一点，对 图 5.10还必须考虑两种复杂情况：

1. 一个大质点中两散射中心的位向关系，不能简单归结为在 x 方向上有个位移值 Δx，其相互的坐标关系应用 一径 向距离和两个角度(如 θ 与 ϕ)描述之。
2. 一个大质点不仅包含两个散射中心，而是可以分成多个散射中心，且其数目随质点大小而增多。

$P(\theta)$的一般表示式必须包括这两项考虑。

为了简要说明 $P(\theta)$的推导，开始时我们只 考 虑图5.10所示一对散射中心。为进行定量讨论，设部位A 在坐标系的原点处，因此到达 B 的光要多走距离 Δx。根 据 式(4)，在 A 与 B 处的场可用下述式子表示之：

$$\mathbf{E}_A=\mathbf{E}_0\cos 2\pi\nu t \qquad (58)$$

和

$$\mathbf{E}_B=\mathbf{E}_0\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{\Delta x}{\lambda}\right) \qquad (59)$$

每个位置上出来的散射光，其特点是其场和诱导产生振动的原场相同。因此，自 A 与 B 处散射出来的光，相位差为 $2\pi\Delta x/\lambda$。

我们来考虑到达P点处(远离散射子，距离为r)的净散射光。P处的场是来自A与B的场之加和：

$$\mathbf{E}_P=\mathbf{E}_A+\mathbf{E}_B=\mathbf{E}_0\left[\cos 2\pi\nu t+\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{\Delta x}{\lambda}\right)\right]\quad(60)^*$$

利用两余弦和的三角公式，上式可以写成：

$$\mathbf{E}_P=\left(2\cos\frac{\pi\Delta x}{\lambda}\right)\mathbf{E}_0\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{\Delta x}{2\lambda}\right)\qquad(61)$$

此式表明，P处散射光电场的频率或波长未变，但振幅要乘一因子$2\cos(\pi\Delta x/\lambda)$，光强与场振幅的平方有关。因此，有干涉时为：

$$i_P\propto\left(2\cos\frac{\pi\Delta x}{\lambda}\right)^2\mathbf{E}_0^2\qquad(62)$$

无干涉时($\Delta x\to 0$)为：

$$i_s\propto 2^2\mathbf{E}_0^2\qquad(63)$$

合并式(62)与(63)，得到

$$\frac{i_P}{i_s}=\cos^2\frac{\pi\Delta x}{\lambda}\qquad(64)$$

与式(56)相比，此简单情形下的$P(\theta)$应等于$\cos^2(\pi\Delta x/\lambda)$。

对于A,B间为任意取向的一般情形，导出Δx与r,ϕ_x,θ间的关系式，中间需要经过很多的虽简单易懂但冗长乏味的三角公式换算。下面式子是这项分析的结果(证明略)：

$$\Delta x=2r\cos\phi_x\sin\frac{\theta}{2}\qquad(65)$$

ϕ_x的定义和图5.8中规定的一样，θ仍旧是在水平面内测得的散射角。

---

* 此式不妥。式中$\mathbf{E}_0$(原场的电场振幅)应改为P处散射光(次场)的电场振幅$\mathbf{E}'_0$。$\mathbf{E}'_0$正比于$\mathbf{E}_0$，但不等于$\mathbf{E}_0$。式(61)亦如此——译者注。

我们感兴趣的不是 ϕ_x 的某个特定值，而是其所有的可能值。这意味着式(65)应对 ϕ_x 的全体值积分，由此得到的结果是(证明略)：

$$\frac{i_P}{i_s}=1+\frac{\sin[(4\pi r/\lambda)\sin(\theta/2)]}{(4\pi r/\lambda)\sin(\theta/2)} \tag{66}$$

将符号适当简化，式(66)要有用的多。为此，我们定义

$$s=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2} \tag{67}$$

利用这一关系，式(66)可以写成

$$\frac{i_P}{i_s}=1+\frac{\sin sr}{sr} \tag{68}$$

对于大质点的两个部位间的干涉，式(68)的右方正确地规定了 $P(\theta)$ 值。我们应当考虑的下一个问题是：这个结果如何用于含有N个散射中心，而不是两个散射中心的质点。倘若质点的构成是，质点某个部分的散射除了干涉外，并不影响其他部分的散射，则质点可分为N个散射元，而式(68)可以用于所有的散射元对。我们规定一组N个散射元中，第 i 个和第 j 个散射元间的距离为 r_{ij}，则自上述考虑得出的结果是(证明略)：

$$\frac{i_P}{i_s}\propto\sum_i\sum_j\left(\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}\right) \tag{69}$$

式(69)写成比例式而不是等式，因为加和时需要引入一个归一化因子。r_{ij} 很小时，i_P/i_s 必然等于1，因为在这种情况下有待校正的干涉效应已告消失。sr_{ij} 值小时，$(\sin sr_{ij})/sr_{ij}$ 等于 1，并且 $\sum_i\sum_j[(\sin sr_{ij})/sr_{ij}]$ 等于 N^2。因此，归一化要求我们写出

$$\frac{i_P}{i_s}=\frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}=P(\theta) \tag{70}$$

注意：式(68)的第一项已包含在式(70)中，这时 r_{ij} 等于零。式(70)是我们所寻求的 $P(\theta)$ 的一般表示式。很可能，读者将在其

他场合认出式(70)。它也就是描述多原子分子的X射线衍射的表示式，是Debye(1936年诺贝尔奖金获得者)为此目的推导得出的。根据这一认识，可以得到一个重要的启示：电磁辐射与物质间的所有干涉现象遵守相同的数学式。当物质中某个特征距离D和辐射波长为同一数量级时，干涉变得很重要。只要D/λ值相同，干涉现象也相同，而与单独的D或λ值无关。例如，X射线衍射是项实验方法，它利用$\lambda\simeq 1$埃的X射线来测量数值为几个埃的原子间距离。同理，我们可以利用$\lambda\simeq 5000$埃的可见光，来测量尺寸在胶体大小范围内的质点。大气中雨滴和雪片对微波的散射则是又一个例子，说明辐射波长与所研究质点的大小合拍时，可以看到干涉现象。

在着手介绍Debye近似处理的应用之前，有一点在前面只是简单提及，这里应加以详细说明。在开始时我们做过这样的假设，并在从式(68)到(69)时加以引伸，即：每个散射元的散射行为和质点的其他部分无关。散射波间的相位差只和它们在质点中的位向有关，而与质点的物性无关，当满足下述条件时这样的近似处理是成立的：

$$\frac{2\pi D}{\lambda}(n-1)\ll 1 \tag{71}$$

不等式(71)表明：散射理论所欲用于的质点越大，则要求$n-1$值越小。例如，$\theta=10°$时，当球的半径约为λ的62倍、37倍和25倍，则n分别为1.1，1.2，和1.3，这时Debye近似处理的结果不错，偏差在10%以内。我们即将看到，观测角小时，近似处理适用的R与n范围要宽一些，观测角大时它们的范围要窄些。

§5.10 Zimm图

当散射中心的大小与光波波长相比不能忽略时，就体系浊度而言，式(70)是(57)中校正因子的具体化，但此结果不尽理想。再稍经数学处理可获更佳效果。特别是，我们来考察$\theta/2$值很小

时，式(67)的情形。这时不论 r_{ij} 值如何，s 值变得很小，故式(70)中的 $\sin(sr_{ij})$ 可以用幂级数式表示之(附录 A)：

$$P(\theta)=\frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j\frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}=\frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j\frac{sr_{ij}-(sr_{ij})^3/3!+\cdots}{sr_{ij}} \tag{72}$$

s 值小，此展开式可只取前二项，得

$$P(\theta)=\frac{1}{N^2}\sum_i\sum_j 1-\frac{(sr_{ij})^2}{6}=1-\frac{s^2}{6N^2}\sum_i\sum_j r_{ij}^2 \tag{73}$$

实际上我们关心的是$1/P(\theta)$，故我们再次利用 s 很小这一点，将式(73)写成

$$\frac{1}{P(\theta)}\simeq 1+\frac{s^2}{6N^2}\sum_i\sum_j r_{ij}^2 \tag{74}$$

下一节中我们将考察不同几何形状的质点的均方半径的定义。目前我们先指出均方半径 R_g 为

$$R_g^2=\frac{1}{2N^2}\sum_i\sum_j r_{ij}^2 \tag{75}$$

亦即式(74)可以写成

$$\frac{1}{P(\theta)}=1+\frac{1}{3}R_g^2 s^2 \tag{76}$$

式(76)在 $\theta/2$值小时成立。倘若散射质点不太大，则由于 r_{ij} 值小，(73)与(74)这两个式子在较大 θ 值时也将成立。由此可以解释，为何 Debye 公式适用的参数范围与观测角有关：观测角大时范围窄，观测角小时范围宽。

将式(76)代入式(57)，得到

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\left(\frac{1}{M}+2Bc\right)\left(1+\frac{16\pi^2R_g^2}{3\lambda^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\right) \tag{77}$$

现在，我们来考虑式(77)的三种重要的极限情形，目的是提出一种利用式(77)的作图法：

1. 在$\theta=0$的极限情形下，式(77)还原为式(37)，即散射光无干涉作用。

2. 在$c\to 0$的极限情形下，Kc/R_θ与$\sin^2(\theta/2)$成正比。

3. 若c与θ都等于零，Kc/R_θ等于$1/M$。

这些极限情形告诉我们，应该怎样来汇集实验数据、作图、外推并加以解释。得到的图便是有名的Zimm图，是由Zimm首先提出的。

式(77)清楚表明，应在不同浓度和不同角度下测量i以充分利用Debye理论。§5.6中介绍的光散射光度计在设计时考虑了这种性能，故此项要求并不带来什么新的实验困难。这样，得到的数据是在c与θ的某个范围内测得的一组i/I_0值(i无需注明下标，因为现在它对大、小质点都适用)。利用式(34)，将i/I_0之值换算成R_θ值。然后以Kc/R_θ为纵坐标，$\sin^2(\theta/2)+c$为横坐标将结果作图。图5.11(a)是这种作图所得图形的示意说明。图中每一个点对应于一对c，θ值。将相同c值下测得的各点相连，并将相同θ值下测得的各点相连，得到图示的线格图。倘若c与θ的全体实验值都相当小足以使理论成立，则线格图将由两组斜率不同的平行直线组成。但一般来说，实验中c与θ的数值超出理论成立所要求的范围，故线显得有些弯曲。

下一步数据处理是：将等θ值的诸曲线外延至$c=0$，以及将等c值的诸曲线外延至$\theta=0$。具体做法是将实验点连成平滑的线，再在线上相应的横坐标处做一记号[图5.11(a)中的三角记号]，其值为所求极限之横坐标值。举例来说，在θ_2线上确定极限$c=0$的位置，则它自然是在θ_2线上，其横坐标将是$\sin^2(\theta_2/2)$。同样做法也可用来确定$\theta=0$的外延值，如图5.11(a)所示。将图中三角记号连结，得到图5.11(b)中的两条直线。

现在我们对图做些说明。首先应记住，$\theta=0$时干涉效应消失。图5.11(b)中标出的这条线代表$\theta=0$时，不同c值时的Kc/R_θ值，此时式(37)成立。根据式(37)，此直线之斜率等于$2B$，

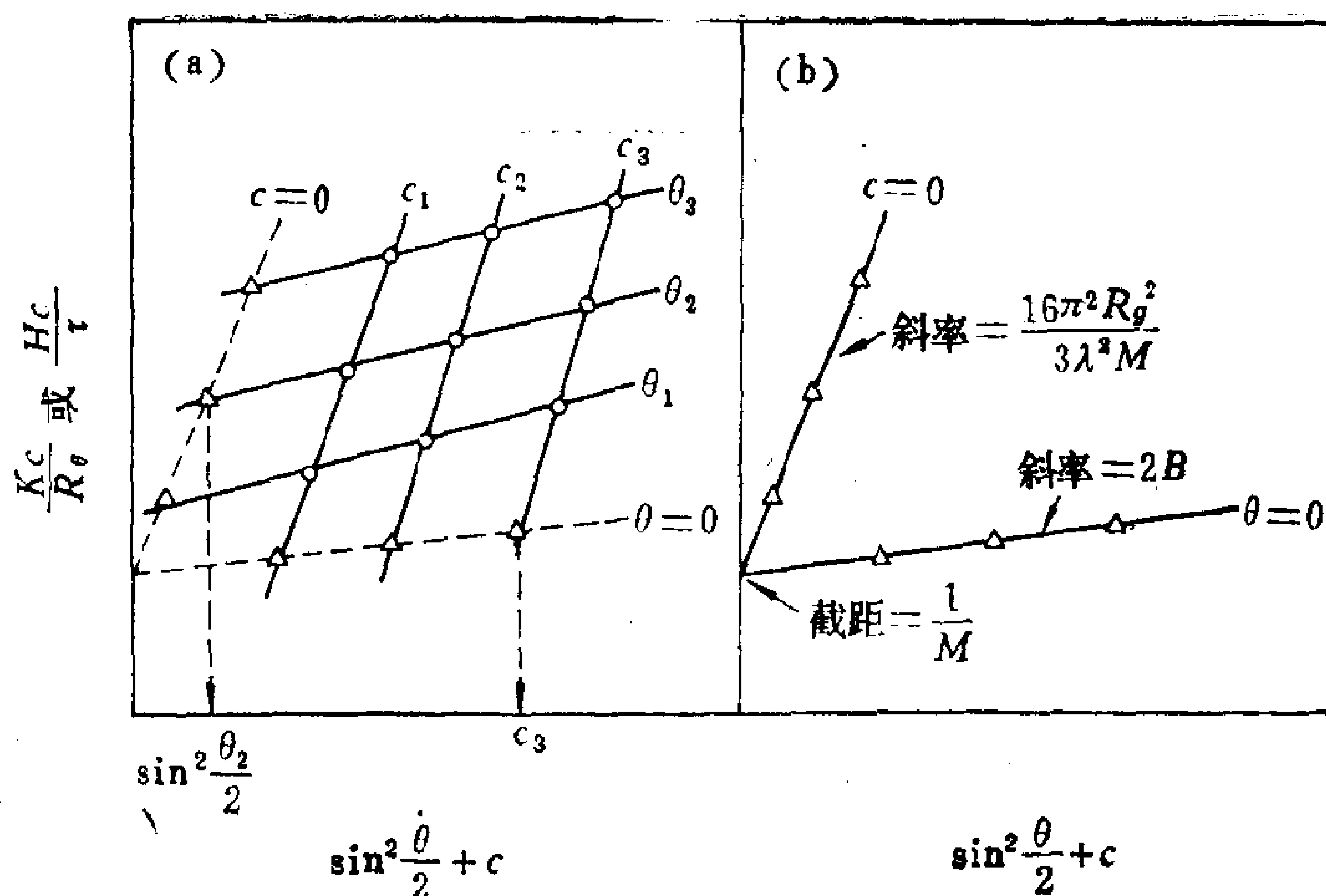


图5.11 Zimm 图的示意图
(a)一组实验点；(b)得到的外延点连成相应的直线。
两条直线的截距和斜率的含义见式(78)，(79)和(80)。

截距等于$1/M$。这个结果和我们在前面得到的小质点结果相同。通过外延至 $\theta=0$，这一方法现在同样适用于更大的质点。用式子来表示，对 $\theta=0$ 线我们写为

$$\text{斜率}_{\theta=0}=2B \tag{78}$$

和

$$\text{截距}_{\theta=0}=\frac{1}{M}. \tag{79}$$

Zimm 图新的特点是对应于 $c=0$ 的第二根外推线。将不同 θ 值下测量得到的 Kc/R_θ 值外延至 $c=0$，再相连即得到这根线。因此，它可以用 $c=0$时的式(77)描述之。即，理论预言此 $c=0$ 线之截距为 $1/M$，斜率等于 $16\pi^2R_g^2/3\lambda^2M$。因此可以预期，两条线外延时得到同一截距 $1/M$，$c=0$ 线的斜率与 R_g^2 成正比。总

结成公式，对 $c=0$ 线我们可写为

$$\text{斜率}_{c=0}=\frac{16\pi^2R_g^2}{3\lambda^2M} \tag{80}$$

和

$$\text{截距}_{\theta=0}=\frac{1}{M} \tag{81}$$

由此得出均方半径的平方值等于

$$R_g^2=\frac{3\lambda^2}{16\pi^2}\left(\frac{\text{斜率}}{\text{截距}}\right)_{c=0} \tag{82}$$

下一节我们将讲到均方半径怎样和散射质点的实际尺寸相联系。这里只需要指出一点：均方半径这个量，是一个能明白无误地表征散射质点的尺寸参数。还要注意，用上述方法求均方半径，对质点形状幷无任何假设。

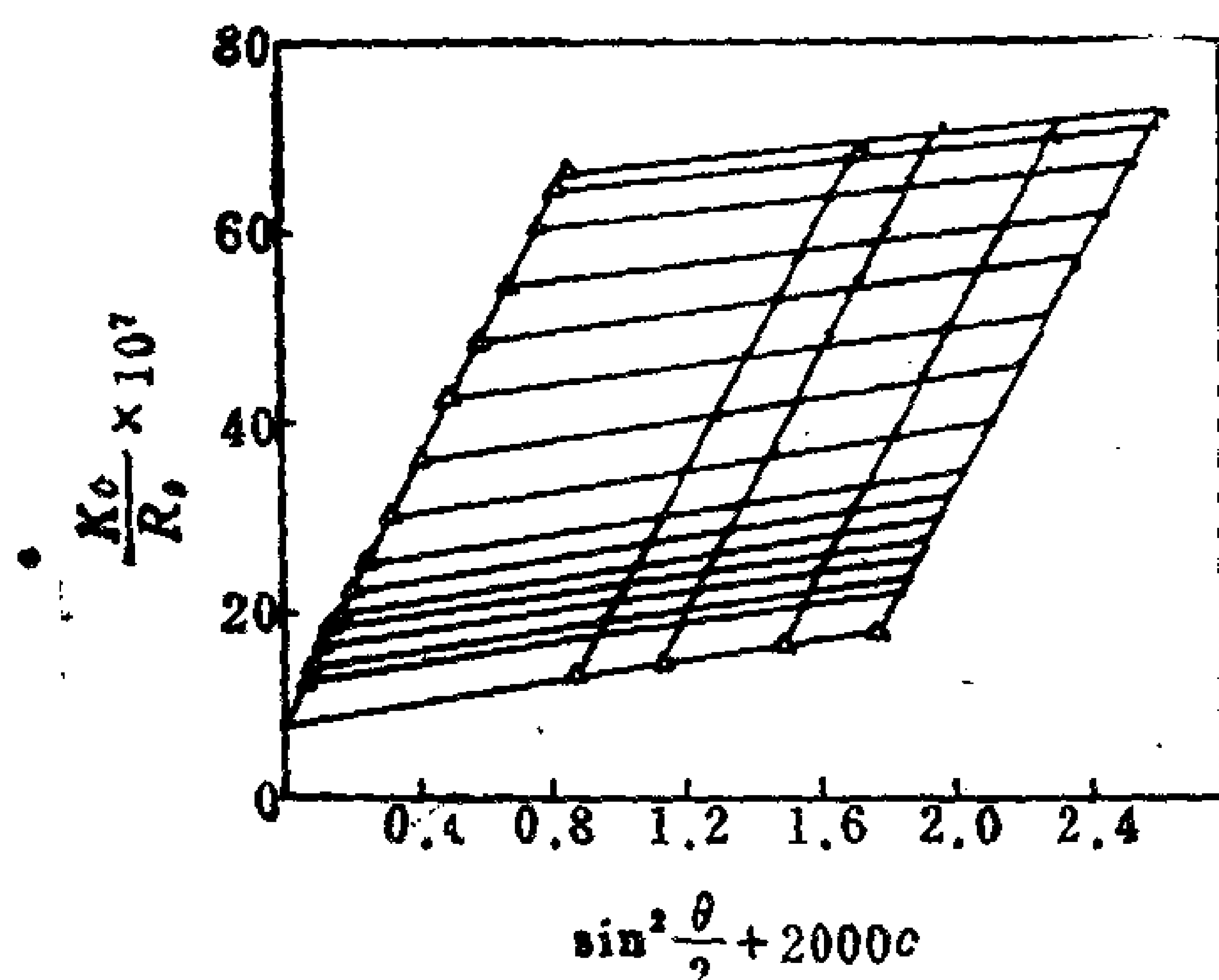


图5.12　硝化纤维丙酮溶液的实验 Zimm 图
[引自 H. Benoit, A. M. Holtzer, and P. Doty, *J. Phys. Chem.* 58:635(1954).]

图5.12是丙酮中的硝化纤维在25℃时的实验数据，按 Zimm 方法画得的图。注意图5.12的横坐标与图5.11的不同，因为浓度是乘一常量(2000)后再与 $\sin^2(\theta/2)$ 相加。这样得到的点群更便于作图，而在计算斜率时常量可以约掉。

表5.3总结了从图5.12的硝化纤维-丙酮体系，利用式(78)至(82)求得的质点参数值。

表5.3　自图5.12求得的硝化纤维-丙酮体系的特征参数

实验量	导出量
截距：7.87×10^{-7}mole/g	分子量：$M=1.27\times10^{6}$g/mole
$c=0$线斜率：6.78×10^{-6} ($\lambda'=321$nm)	$R_g^2=1.69\times10^{-10}$cm² $(R_g)_{均方根}=1300$Å $(r)_{均方根}=3180$Å
$\theta=0$线斜率：5.7×10^{-7}mole cm³ g⁻² (斜率×2000 = 1.14×10^{-3}mole cm³g⁻²)	$B=5.7\times10^{-4}$ mole cm³ g⁻²

§5.11　均方半径

化学系学生学过普通物理后，大概不常听说均方半径这个词了。可是，在学习光散射现象时它又意外地出现了，因此简短地复习一下是必要的。

假设欲求均方半径的质点可以分成许多个质量为 m_i 的体积元，则物体对旋转轴的转动惯量为

$$I=\sum_i m_i r_i^2 \tag{83}$$

式中，r_i 是第 i 个体积元离旋转轴的距离。

不论质点形状如何，必然有一径向距离，当质点的整个质量集中于此点时的转动惯量刚好和实际的质量分布所产生的相同，此距离即为均方半径 R_g。根据此定义，显然有：

$$R_g^2\sum_i m_i=I=\sum_i m_i r_i^2 \tag{84}$$

因此我们可以看到，对一群体积元而言，R_g^2 值就是其 r_i^2 的重均值：

$$R_g^2=\frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i} \tag{85}$$

质点的均方半径和它实际尺寸间的具体关系与质点形状有关。对于各种几何形状的刚体，这类关系式在多数初等物理教科书中都有推导；对于无规线团，也已得出相应的关系式。我们在这里只列出最后结果。

对通过质点中心的轴而言，物体均方半径的表示式是

1. 半径为R的球体：

$$R_g^2=\frac{3}{5}R^2 \tag{86}$$

2. 长度为L的细棒：

$$R_g^2=\frac{L^2}{12} \tag{87}$$

3. 均方末端距为$\overline{r^2}$的无规线团：

$$R_g^2=\frac{\overline{r^2}}{6} \tag{88}$$

这样我们可以看到，自光散射可以得到R_g，而无需假定质点的形状；但将R_g换算成质点的实际尺寸时，必须假定质点为某种形状。但是应该强调指出，均方半径本身就是描述质点尺寸的一种极为合理的方式。具体的几何形状根据需要可任意选择，但所假设的质点几何形状还必须和自同一数据求得的分子量相一致，因而对于非溶剂化质点(其密度为已知)，可供选择的几何形状相当有限。倘若单独用一个线性尺寸就足以表征质点，则称作不对称法的分析法是获得这类资料的比较简便的方法。此法是在几个不同浓度下，测量分散体在$\theta=45°$和$\theta=135°$处的i/I_0值。应该指出，对于45°和135°这两个观测角，式(34)中因子$(1+\cos^2\theta)$的数值相同。因此，散射光强比z对1的偏离程度，必然是这两个角度上$P(\theta)$比值的量度，即

$$z=\frac{i_{45°}}{i_{135°}}=\frac{P(45°)}{P(135°)} \tag{89}$$

对不同的R_g值，此$P(\theta)$比值可以从式(70)直接求得。但更为常

见的做法是利用球、棒、线团的公式(86)、(87)和(88)，以不对称比(z)对 D/λ 作图，D是质点的特征大小*。图5.13中的曲线即为此种计算结果。在几个不同浓度下测得不对称比的实验値，再外延至零浓度处。从不对称比的外推値，根据在图5.13中某根曲线上的读数値，可以换算成质点的尺寸参数。

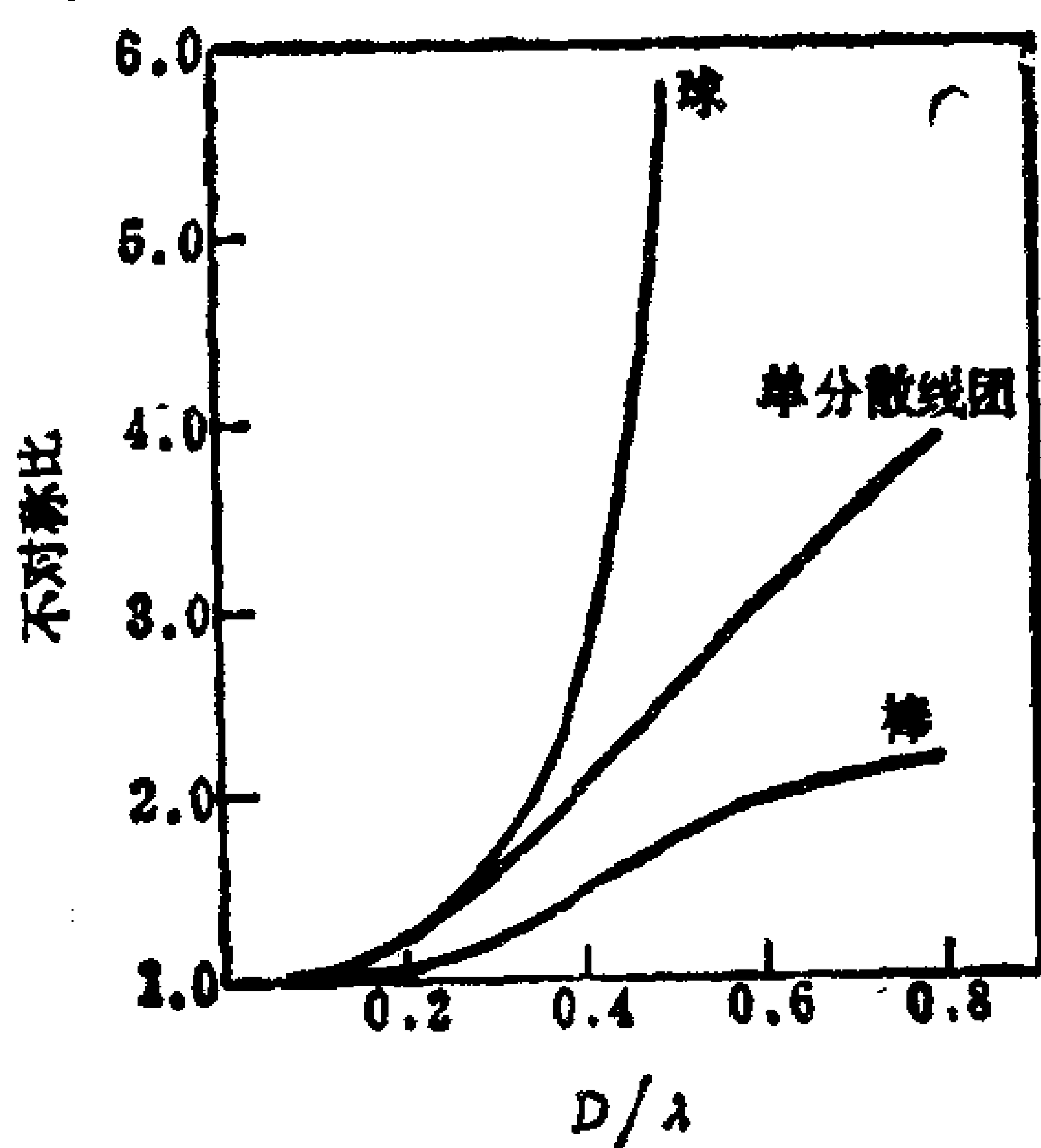


图5.13 不对称比 z 值对球、无规线团和棒的尺寸参数 D/λ 作图(引自 Stacey[4])。

这个方法同样要在不同的 c 与 θ 値下测量浊度，但与同一结果用 Zimm 作图处理相比，实际提供的资料要少些。Zimm 法还可求得M与B。

自图5.13中纵坐标値可以看到：质点显示干涉效应时，前向散射总是大于后向散射。这也是尘粒存在时对处于 Rayleigh范畴的质点的散射实验带来严重干扰的一个原因。

---

* D分别指球的 R，棒的L和无规线团的$(\overline{r^2})^{1/2}$ ——译者注。

§5.12 吸收光的大质点：散射与吸收截面积

至今所讨论的光散射之全部应用，仅限于质点很小与折光指数较小、或是质点较小与折光指数很小的情形。最后我们进而讨论这样一点，即放松所有这些限制，考虑大小与折光指数都任意的质点的散射，这样做看来是适宜的。

这一普遍性问题是对质点里外的 Maxwell 电磁方程求解，且质点里外的折光指数是不同的。对于球形质点和圆柱体质点，这个问题都已经解决；我们将只限于讨论球形质点。在最一般的情形下，除了散射光外，必须考虑到质点同时吸收光的可能性。为此，用复数 $n-ik$ 表示吸光物质的折光指数，其中 $i=\sqrt{-1}$。对于非吸光物质，$k=0$。n 与 k 皆为有波长依赖性的物质特性；当接近吸收峰的波长值时，k 值显著地增大。

吸光物质的折光指数用一复数表示，大家可能感到陌生，下面的分析将会有所帮助。设我们考虑有一束光线通过厚度为 Δx 的某物质层（在 yz 平面内）。倘若该层为真空($n=1$)，则穿过此层时电场可用式（4）表示之，即

$$\mathbf{E}_{n=1}=\mathbf{E}_0\cos 2\pi\left(\nu t-\frac{x}{\lambda}\right) \tag{90}$$

另方面，设该层由折光指数为 n 的物质构成。由于介质的延迟效应，光线通过此层所需的时间变长，时间增量为 Δt。这种情形下，介质中的场可用下式表示：

$$\mathbf{E}_n=\mathbf{E}_0\cos 2\pi\left[\nu(t+\Delta t)-\frac{x}{\lambda}\right] \tag{91}$$

延迟作用与层的厚度及折光指数间的关系如下：

$$\Delta t=t_n-t_0=\frac{\Delta x}{c/n}-\frac{\Delta x}{c}=(n-1)\frac{\Delta x}{c} \tag{92}$$

即式（91）可写成：

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_0 \cos 2\pi \left[\nu t + (n-1)\frac{\Delta x}{\lambda} - \frac{x}{\lambda}\right] \tag{93}$$

此式表明：与式（90）相比较，场在介质中有一相移。

复数的一个极为重要的关系式是

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta \tag{94}$$

换言之，余弦三角函数代表函数 $e^{i\theta}$ 的实数部分。这意味着式（90）与（93）可以写为

$$\mathbf{E}_{n=1} = \mathbf{E}_0 \, \mathrm{Re} \exp\left[2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)\right] \tag{95}$$ *

和

$$\mathbf{E}_n = \mathbf{E}_0 \mathrm{Re} \exp\left\{2\pi i\left[\nu t + (n-1)\frac{\Delta x}{\lambda} - \frac{x}{\lambda}\right]\right\} \tag{96}$$

Re 提醒我们，我们关心的只是复数的实数部分。式（96）可以写成

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_n &= \mathbf{E}_0 \mathrm{Re} \exp\left[2\pi i\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right)\right]\exp\left[2\pi i(n-1)\frac{\Delta x}{\lambda}\right] \\ &= \mathbf{E}_{n=1} \exp\left[2\pi i(n-1)\frac{\Delta x}{\lambda}\right]\end{aligned} \tag{97}$$

在本章我们已多次看到，光强与场振幅的平方成正比；因此，我们得到

$$\frac{I_n}{I_{n=1}} = \exp\left[4\pi i(n-1)\frac{\Delta x}{\lambda}\right] \tag{98}$$

现在我们来考虑层的折光指数是复数的情形。这时式（98）变成

$$\begin{aligned}\frac{I_n}{I_{n=1}} &= \exp\left[4\pi i(n+ik-1)\frac{\Delta x}{\lambda}\right] \\ &= \exp\left[4\pi i(n-1)\frac{\Delta x}{\lambda}\right]\exp\left(-4\pi k\frac{\Delta x}{\lambda}\right)\end{aligned} \tag{99}$$

* 符号 Re 是 real 之缩写，意指实数部分——译者注。

式（99）的第一个因式和非吸光物质的结果完全一样。但是，它还要乘上第二项 $\exp(-4\pi k\,\Delta x/\lambda)$，后者是个实数，但包含了折光指数的虚数部分。

Beer-Lambert 方程是我们前面讨论内容的另一种表示形式。在 Beer-Lambert 方程中，透射光强 I_t 与入射光强 I_0 间的关系如式（40）所示，它可以写成

$$\left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{吸收}=\exp(-\varepsilon\Delta x) \tag{100}$$

式中，ε 是物质的吸光度。由于此式在分析化学中很有用，与导致式（99）的处理形式相比，学习化学的学生恐怕对此形式更为熟悉。将式（99）与（100）相比较可以看出：这两个式子描述因吸收引起的光衰减作用，都是采用和经过吸光物质的光程长度成正比的负指数值。既然这两种处理方式以相同的函数形式描述同一件事，那末，两个比例因子必然相等。因此，复数折光指数的虚数部分和吸光度之间应有下述关系：

$$\varepsilon=\frac{4\pi k}{\lambda} \tag{101}$$

在§5.6中我们已经看到，对于非吸光体系，浊度是个和吸光度相类似的概念，即

$$\left(\frac{I_t}{I_0}\right)_{散射}=\exp(-\tau\Delta x) \tag{102}$$

对式（100）与（102）的考察表明这二者是相互补充的：前式讲的是有吸收而无散射，后式讲的是有散射而无吸收。对于同时有吸收与散射的体系，可以应用下述合并后的关系式：

$$\left(\frac{I_t}{I_0}\right)=\exp[-(\varepsilon+\tau)\Delta x] \tag{103}$$

体系同时有这两种效应时，实验得到的消光值等于 ε 与 τ 之和。

这方面的文献常常把吸光度与浊度分解为多个因子之乘积。

在这一领域使用的名称和符号皆随作者而异，而 ε 和 τ 的主要分解形式是：

$$\varepsilon = N\pi R^2 Q_{吸收} \tag{104}$$

和

$$\tau = N\pi R^2 Q_{散射} \tag{105}$$

N 是单位体积中分散质点的数目，R 是质点半径，Q 项称为吸收与散射的效率因子。上面式子中，πR^2 这个量代表分散球体的几何截面积。此面积与效率因子相乘，定义为吸收与散射的截面 C，即

$$C_{吸收} = \pi R^2 Q_{吸收} \tag{106}$$

$$C_{散射} = \pi R^2 Q_{散射} \tag{107}$$

从量纲看，ε 与 τ 代表单位光程上光的衰减，用 CGS 制表示，其单位为厘米$^{-1}$。面积 πR^2 的单位为厘米^2/每个质点，N 的单位是每立方厘米中的质点数。效率因子是无量纲量，因此吸收或散射截面的单位和每个质点面积的单位相同。就入射光的透射来说，上述吸收或散射截面不应从字面上将其理解为截面积，而是代表质点对光的“阻拦能力”。

如前所述，对任意大小、任意折光指数的球形质点，Maxwell 方程已得到解，并且折光指数可以是复数，故此项普遍理论对不吸光和吸光质点都能应用。Maxwell 方程的解通常用效率因子 Q 表示，而吸收和散射效率因子的大小取决于光的波长、质点大小、折光指数的实数值和虚数值、以及观察角等因素，即

$$Q = f(\lambda, R, n, k, \theta) \tag{108}$$

对非散射质点，$Q_{散射}$ 为零；对非吸光质点，$Q_{吸收}$ 为零。此项分析的结果通常表示为 $Q_{散射}$ 与 $Q_{吸收}$ 值是尺寸参数 α 的函数，α 的定义是

$$\alpha = 2\pi \frac{R}{\lambda} \tag{109}$$

要算出这些结果，涉及的计算令人望而生畏，故在广泛使用计算机前所能得到的结果十分有限。正如本章引言中所指出的，计算

机的进步大大扩大了光散射的应用。

关于效率因子随 α 的变化，很难得出普遍性的结论，因为涉及的函数非常复杂，并且随折光指数而显著变化。这方面我们至多知道如下几点：(a)给定某一观察角时，Q 倾向于是 α 的起伏函数；(b)对非吸光质点（n 是实数），n 值越大，$Q_{散射}$-α 曲线的起伏幅度越是显著；若质点吸收光，曲线的起伏程度随 k 值增大而减弱；(c)给定某一 α 值，Q 随观察角 θ 而变化。α 与 n 值变大时，Q-θ 曲线上的起伏次数增多。这些一般性结论和本章早先讨论的近似处理是一致的：对低 n 值的小质点的描述最为简单。

下面两节我们讨论研究得非常详尽的两个具体体系，即胶态金的水分散体（§5.13）和胶态硫的水分散体（§5.14）。这些将是对前面某些内容的具体说明，同时也指明了在此一般情形下自光散射实验所能得到的资料种类。在叙述时，我们并不想做全面的介绍，因为对这两个体系做过的工作非常之多。对许多其他体系的截面都已做了计算。在 Kerker 的书[2]中，对已发表的散射函数列有详细的文献目录。

§5.13 Mie 理论：金溶胶

上节曾指出在计算分散体的光学性质时，对质点的大小和折光指数未加严格限制所引起的一些复杂情况。倘若只是折光指数范围不限，而质点大小有某些限制，则困难依然很大，但多少可以设法克服。这就是1908年 Mie 处理的内容。

Mie 将散射与吸收截面写成尺寸参数 α 的幂级数式，但只限于取前几项。此种缩减级数式的做法，使 Mie 理论只适用于尺寸比波长小的质点，但与 Rayleigh 及 Debye 近似处理不同，它对吸光与非吸光质点都适用。下面两个方程对这些展开式的性质提供了一些说明：

$$Q_{吸收} = Aa + Ba^3 + Ca^4 + \cdots \tag{110}$$

和

$$Q_{散射} = Da^4 + \cdots \tag{111}$$

系数 A, B, C, D 的数值列在表5.4中。写出这些方程时，我们有意地限制级数，使各项方次不超过 a 的四次方。这样，$Q_{散射}$ 只包含头一项，而 $Q_{吸收}$ 包含前三项。略去高次方项，使这一讨论对于相当小的质点才能严格成立，这时 a^5 或更高次项的贡献可忽略不计。即使只保留这么几项，关于 $Q_{吸收}$ 和 $Q_{散射}$ 仍然可以得出几点有用的结论：(a)吸收效率和散射效率对质点尺寸参数 a 的依赖性不一样；(b)复数折光指数中的 n 与 k 值均出现在 $Q_{吸收}$ 及 $Q_{散射}$ 的式子中(见表5.4)；(c)如 $k=0$，则系数 A, B, C 等于零，D 还原为 Rayleigh 定律中的常数；(d)吸收与散射效率只是无量纲变量 a 的函数；(e)对大小均一的球分散体，消光的全部波长依赖性由式（110）和（111）表示之；(f)"消光的波长依赖性"也就是分散体的光谱。因此，根据一般方程从理论上可以预测光谱。

表5.4 式（110）与（111）中常数 A 至 D 的值[a]

系数	一般情形	$k=0$的特殊情形
A	$\dfrac{24nk}{(n^2+k^2)^2+4(n^2-k^2)+4}$	0
B	$\dfrac{4nk}{15}+\dfrac{20nk}{3[4(n^2+k^2)^2+12(n^2-k^2)+9]}$ $+\dfrac{4.8nk[7(n^2+k^2)^2+4(n^2-k^2-5)]^2}{[(n^2+k^2)^2+4(n^2-k^2)+4]^2}$	0
C	$\dfrac{-192n^2k^2}{[(n^2+k^2)^2+4(n^2-k^2)+4]^2}$	0
D	$\dfrac{\frac{8}{3}[(n^2+k^2)^2+n^2-k^2-2]^2+36n^2k^2}{[(n^2+k^2)^2+4(n^2-k^2)+4]^2}$	$\dfrac{\frac{8}{3}(n^2-1)^2}{(n^2+2)^2}$

[a] 引自 R.B.Penndorf, *J.Opt. Soc. Am.* 52:896 (1962) .

在本节的余下部分我们将看到，Mie 的理论计算是怎样说明

观察到的胶态金光谱的。下一节我们对一个更简单的体系考虑相反的问题，即如何根据质点的大小和浓度来解释硫溶胶的实验光谱。这两个作为实例的体系，都含有相对讲来是单分散的质点。多分散性使胶体的光谱复杂化，因为根据式（109）、（110）和（111），不同半径的球在不同波长下可以有相同的Q值。

历史上胶态金在胶体化学中占有很重要的位置，因为许多对胶体化学早期发展起作用的科学家都曾以它为对象进行过实验。Mie 专门研究和阐明了金和其他金属溶胶的鲜艳颜色。

用各种各样的还原剂，很容易把氯金酸 $HAuCl_4$ 还原为金属金。但使用不同的还原剂，得到的金的特性很不一样。例如，使用磷时，迅速生成含有很小质点的多分散体系。如此得到的胶体金如果用作下一步反应的种核，反应中采用过氧化氢做还原剂，则下面的还原作用进行缓慢并且不再生核：



$$2AuCl_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au + 8Cl^- + 6H^+ + 3O_2$$

采用这一方法，金粒长成较大的尺寸，并且质点大小分布相当窄。改变药剂用量，可以在一定范围内调节质点大小。这样，可以制备出多种不同大小的、近于单分散的胶体，彼此间还可比较。随质点之大小不同，胶体呈现不同的颜色。小的质点产生红色的分散体，较大的质点使分散体具有蓝色。

计算吸收与散射的效率因子时，对折光指数的实数部分和虚数部分的波长依赖性，都必须予以考虑。

图5.14是金的复数折光指数的实数与虚数部分对空气及水中光波波长的作图结果。这些折光指数值用来计算三种大小不同的球形金粒的 $C_{吸收}$ 和 $C_{散射}$ 值。结果如图5.15所示，它们是空气中波长的函数。图中还画出两种截面之和 $C_{消光}$，它代表总的消光值。

每根截面曲线上最大值的高度和位置很说明问题。从图可以看到，正如我们可以预料的那样，图5.15中吸收曲线的高度与位置随质点大小的变化比较小（注意各纵坐标的标度不同！）。另

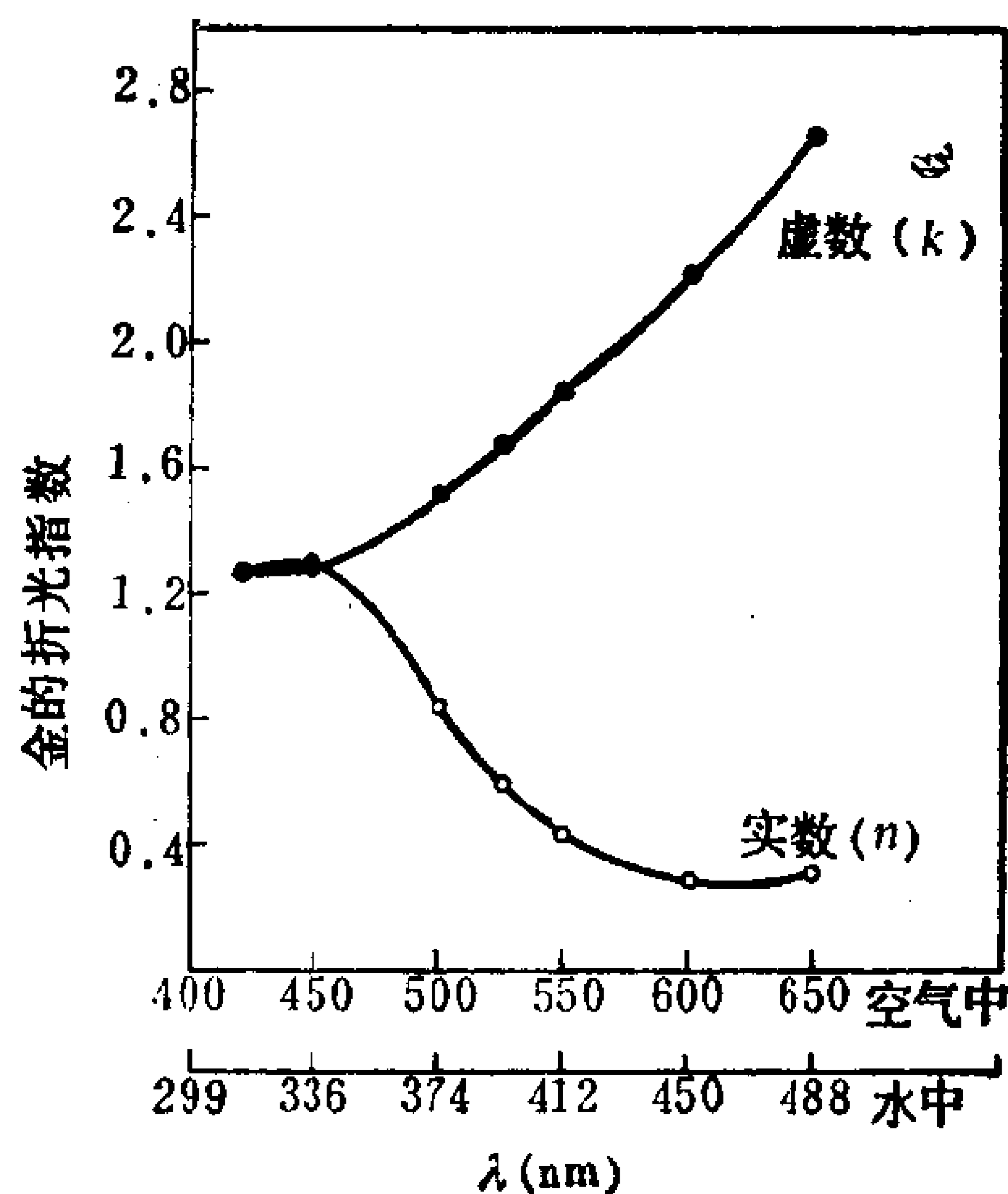


图5.14　金的复数折光指数的实数与虚数部分对空气与水中波长作图（引自 van de Hulst[6]）。

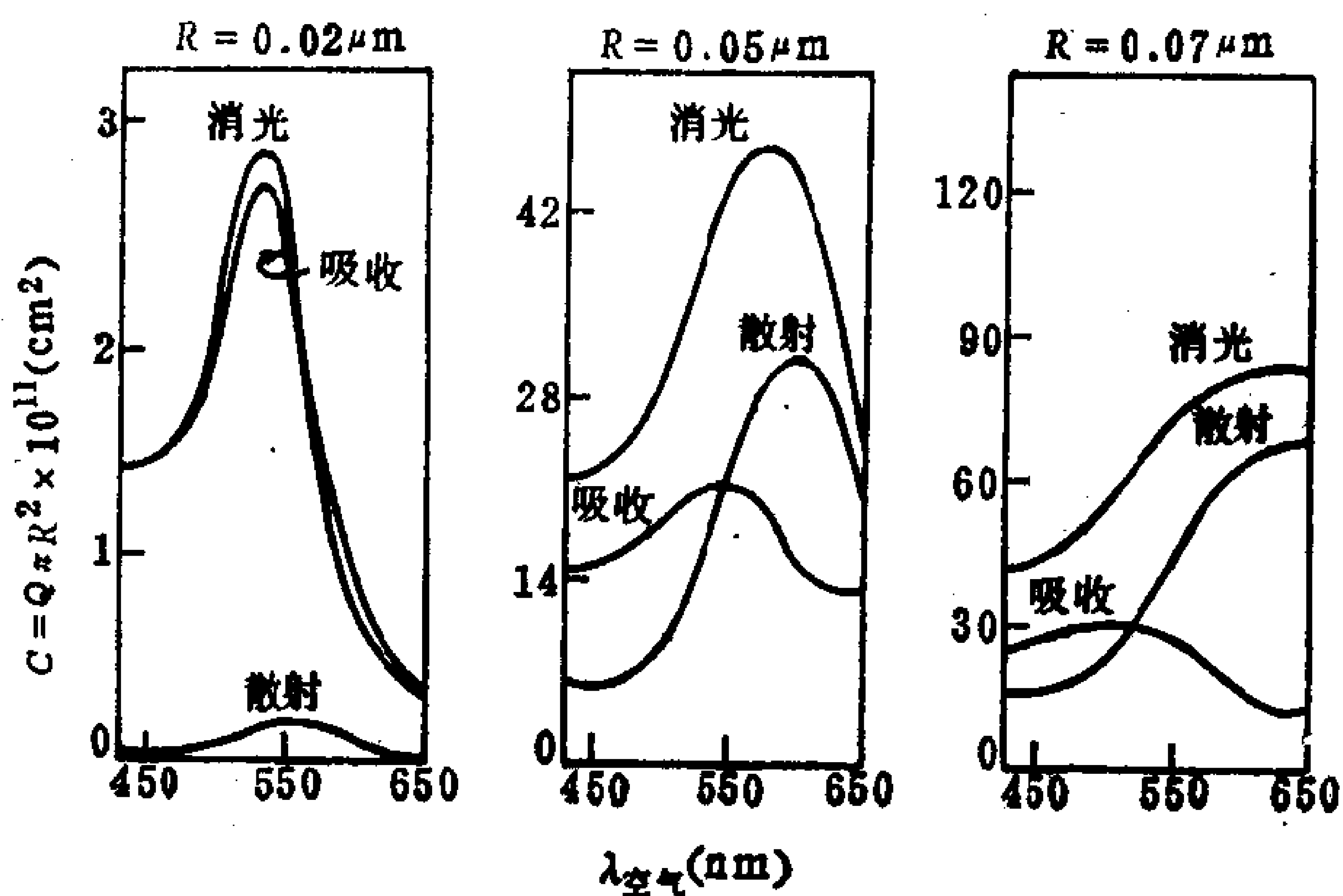


图5.15　三种不同半径的胶体金球粒的散射系数-波长图。注意，各图纵坐标的标度不同（引自 van de Hulst[6]）。

方面，对很小的质点而言，散射截面实际上可忽略不计；对于大质点，其散射截面增大，比吸收高出约50—100%，同样值得注意

的是，当质点大小增大时，最大散射的波长位置向长波长方向移动。这是散射效率取决于 α，而不是单个的R或λ值的必然结果。对 $R=0.02$，0.05和0.07微米的质点而言，总消光值达最大时的波长分别位于光谱的绿、黄和红区。根据补色原理，外观将分别呈红、紫和蓝色。这些就是实际分散体的颜色。因此，Mie理论不仅解释了分散体的颜色，并且指明了如何根据呈现的颜色来确定分散相的质点大小。

请注意：在求各种效率时，要涉及到连续相的折光指数以及分散质点的折光指数。测定Q时涉及的是实际照射在质点上的光，它因介质的折光指数有影响而和真空中的光不同。在计算Q值时要考虑这一效应，即决定消光作用的是质点的折光指数与介质折光指数的比值。

§5.14 单分散硫溶胶：高级 Tyndall 光谱

单分散硫溶胶是光散射性质已被广泛研究的另一个胶体体系。硫溶胶虽然不是真正的单分散，但在此制品中的质点分布相当窄，足以使之成为研究光学现象的理想体系。

此胶体的制备是：将硫代硫酸钠稀溶液与盐酸稀溶液快速混合，混合后的浓度各约0.002M。下述反应进行得非常之慢，故析出的硫只沉淀在最初成核的质点上：



$$H^+ + S_2O_3^{2-} \rightarrow HSO_3^- + S$$

最初核心的缓慢长大，是获得很窄的质点大小分布的原因所在，就象上节所讲的胶体金一样。加入 I_2 和剩下的硫代硫酸盐反应，可随时终止硫的生成。V.K.LaMer 及其同事曾对这些单分散硫溶胶进行过著名的详尽研究。

因为硫质点在可见光谱区不吸收光，故其便于讨论的质点大小范围比金这类吸光质点要宽。

对硫-水体系，质点相对于介质的折光指数*为1.50。利用Mie理论，可以求出质点的散射效率和α间的函数关系。

图5.16是相对折光指数为1.50时的Q-α图（用双对数坐标）。同一图中还画有一硫溶胶的实验光谱图（总消光值-$1/\lambda$图，也是双对数坐标），此胶体在反应终止前长大了4.75小时。可以看

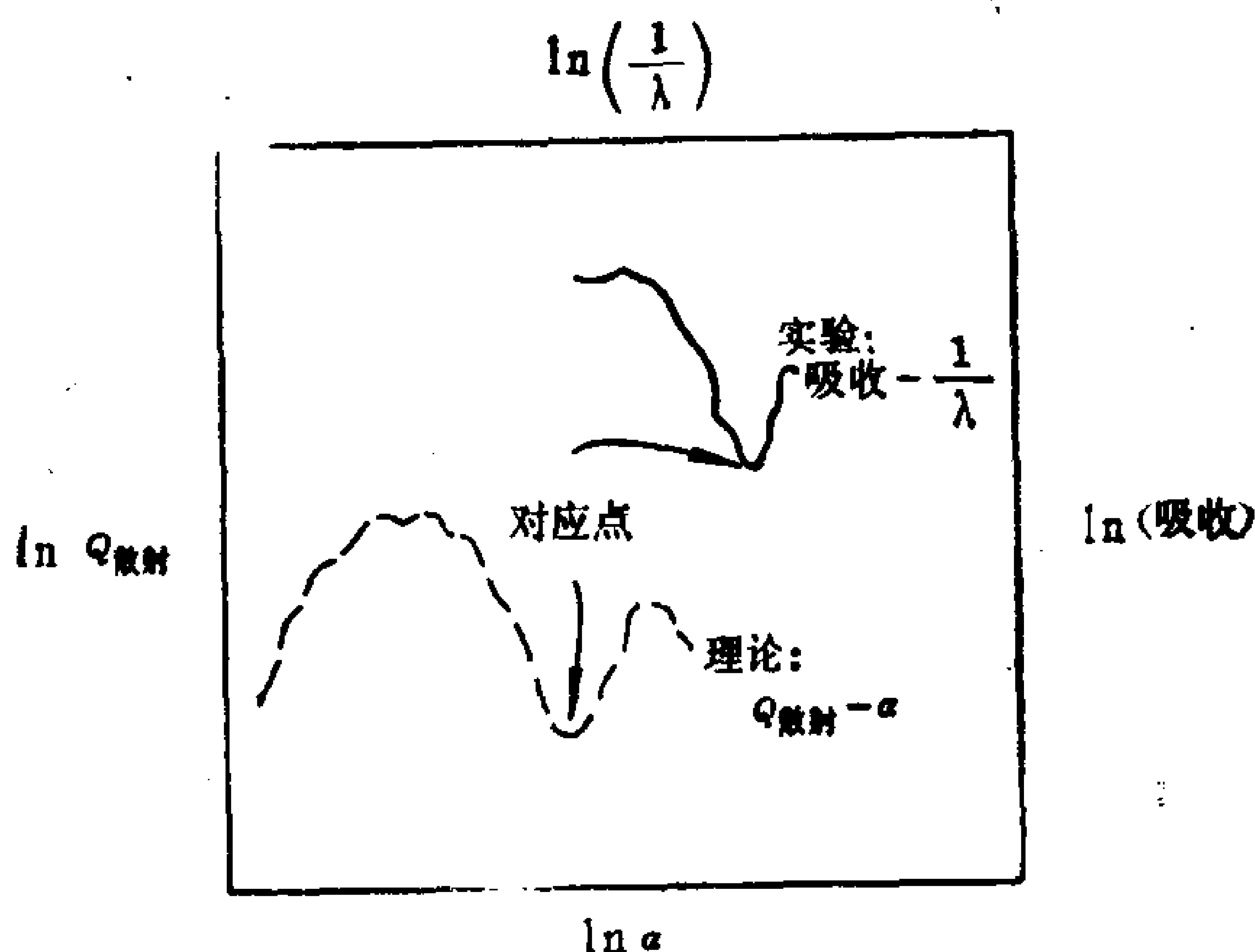


图5.16 硫溶胶散射光谱的分析

折线：Q-α理论曲线；实线：消光值-ln($1/\lambda$)实验曲线。均系双对数坐标。[引自V.K.LaMer and M.D.Barnes, *J.Colloid Sci.*]: 71, 79 (1946).]

到：理论与实验曲线的形状非常一致，但相互间有个移位。移位和R及N间的关系可分析如下：两条曲线的特点是有同一个凹区，相应两点的横坐标值可认为是匹配对应的。例如，图5.16中理论曲线上最小值处的$\alpha=7.5$，实验曲线上相应最小值处的$\lambda=$336毫微米。将这些数值代入α的定义公式[式（109）]，得到

$$R=\frac{(7.5)(336)}{2\pi}=400\text{nm}=4\times10^{-5}\text{cm} \tag{112}$$

* 又称相对折光指数——译者注。

同理，池的厚度 $\Delta x = 44.4$cm时，此点的消光值为0.256，而相应的$Q_{散射}$值为1.77。其次，自式(112)得到R值后，再利用式(105)，可以求出N值：

$$N = \frac{(2.303)(0.256)/44.4}{\pi(4\times10^{-5})^2(1.77)} = 1.5\times10^6\text{cm}^{-3} \qquad (113)$$

根据这类分析可以证明：当R增大时，单位体积中的质点数目并无明显变化，从而证实了解释硫溶胶单分散性的上述机理是有根据的。

除了这里所述的硫溶胶外，这一方法或是有关的类似方法也已用于其他的体系。方法要获得成功，显然取决于体系光谱图上的某个显著特征（例如，图5.16的最小值）所处的R/λ值是否落在所研究的α值范围内。已经提出一些方法自实验测得的光谱引出附加函数，它对原先的光谱有系统的位移，这将有助于确定理论与实验曲线的对应关系。

散射理论的另一项有趣应用，是把散射函数和质点大小分布的表示式结合起来，以得到多分散体系的理论光谱图。对于各种不同数值的相对折光指数（质点/介质），这样的光谱均已计算出来。采用这种方式，分散体的光谱可以得到解释，以估算分散质点大小的平均值和标准偏差。用这种方法得到的结果和电子显微镜的结果非常一致。

我们这里讨论的单分散硫溶胶是另一种光散射现象——高级Tyndall 光谱的很好的例子。我们在§5.12中看到，散射截面是θ的不规则起伏函数，至少当α大于某个临界值时是如此。大家当能记得，倘若折光指数值处在合适的范围内，那末对很小的质点，光散射的全面理论还原为Rayleigh近似处理；对再大些的质点，则还原为Debye近似处理。关于散射和吸收效率因子对θ与λ的依赖关系，Mie理论的完全解提供了定量的说明。大小均一的球的折光指数和球径在某一范围内时，在不同方向上散射出不同颜色的光。这里讲的硫溶胶，具备显示这一效应所需的性质。因

此，当一束白光照射在分散体样品上时，在不同θ值处可以看到不同的颜色。如此得到的一组颜色称做高级Tyndall光谱(HOTS)。硫溶胶的红色带与绿色带最为明显，随着硫质点的变大，这些色带重复的次数也增多。因此，色带的数目和角度位置可以明白无误地表征质点的大小。对于单分散硫溶胶，例如半径为0.30微米的质点，大约在60°,100°和140°处预期应呈现红色带。半径为0.40微米的质点则不同，大约在42°，66°，105°，132°和160°处出现红色带。基于这类观察测定的质点大小和电子显微镜的测定结果很相符合。这些硫溶胶很容易制备，当硫代硫酸盐的分解反应进行时，观察高级Tyndall光谱的变化过程是件非常有趣的事。

曾经设想过：高级Tyndall光谱的出现，本身就是体系为单分散的证明。其理由是，某一种质点大小在一特定角度上散射红光，而另一种质点大小可以具有相同的α值，从而对补色光表现出相同的散射行为。结果是各种颜色相互抵消，即散射光呈现白色。虽然在某些角度上确实可能有这种偶然性的相消作用，但也有可能有些色带得到加强。一般说来，最好是说多分散体系可能呈现高级Tyndall光谱，但这时色带的角度分布是由质点大小分布的特征决定的。对均一质点自理论上求得的色带数目和角度位置，也许不能用来正确解释一个分散体系的高级Tyndall光谱。

§5·15 第一至五章小结

第一至五章讨论的虽属不同的现象，但也有某些共同特点。每一章里，至少有一个主题是介绍讨论理论基础和实验技术，以用来测定胶体大小范围质点的分子量。大多数情形下，对涉及体系性质的其他内容也做了介绍，它们或者是所假设的模型的一部分；或者是要求值的其他一些参数。其中，我们讨论了质点形状、线性尺寸、溶剂化和多分散性这几个参数。

显然，我们讨论过的方法中，并不是所有方法对所有的体系

都同样地有用；当不止一种方法可供应用时，也不是所有的方法都同样地方便。往往是：只有把两种或多种方法的结果结合起来，才能对质点的表征做到明白无误。因此，能够拥有一种以上的实验方法是很宝贵的。

用光学或电子显微镜直接观察，可以迳直测量质点大小，由此可以计算分子量。但此法繁复乏味，统计处理复杂，还可能因制样方法上的假象而引起失真。

粘度的测量迅速，一旦测得合适的经过校正的数据，利用 Staudinger 方程可以求出分子量。质点为旋转椭球体同时又溶剂化，且程度皆不明时，对粘度无法做出明确的解释。

沉降研究的适用性广，因为对小至单个分子（用超离心机），大致砂粒（重力场中沉降）的质点都能应用。对砂粒这类大质点，必须假定是球形，测量结果才能换算成分子量。对小质点，将沉降和扩散实验结合起来，即可明确测出质点质量。

自渗透压得到的，是为半透膜阻留的全体质点的数均分子量。若只限于感兴趣的溶质，则测量的是此溶质的分子量，而无须假定其形状。此法的关键是要有一个合适的膜，而膜的选择性也许并不总是像希望的那么好。

光散射，理论上复杂，实验不太困难。散射函数的精确求解正变得越来越可行，故这个方法的应用范围和所能提供的情报数量在不断扩充。

下面三章中，我们主要不是讨论分散质点的大小和形状，而是其表面的特性。实际上，"分散相"的概念将很少提及。我们兴趣所在是各种相之间的界面。因此在这几章内，这些相中是否有一相为细分散与我们关系极小。一言蔽之，我们暂且离开胶体化学而进入表面化学领域。显然，这两门学科密切相关，因为分散相的比表面随分散质点的大小呈反比变化。在我们能够进一步研究胶体现象之前，我们需要更多地了解这些质点的表面，特别是吸附性质。第六至第八章介绍这方面内容。从第九章开始直到

第十一章，将再次讨论分散质点。

习　题

1．有人研究硅酸钠（模数$SiO_2/Na_2O = 3.75$）溶液浊度的时间函数关系，溶质总量为0.02g/cm³时得到下述数据：

时间（天）	0	1	3	15	45	88	166	199	351	455
$\tau\times10^4$ (cm^{-1})	0.81	2.32	3.80	5.47	6.70	8.06	9.53	10.47	13.00	14.43

（同一时间内，溶液pH值从10.85变为11.02）根据硅酸盐的化学性质，对上述观察结果做出定性解释（查阅资料时还应注意所引的参考文献）。为什么说，认识到这类溶液的浊度随时间而变化对研究光散射来讲很重要？

2．式（3.66）提示，表5.1中的量$\overline{\delta c^2}$可通过解下式而求出：

$$\overline{\delta c^2} = \int_0^\infty (\delta c)^2 P(\delta c) d(\delta c)$$

假定表示$P(\delta c)$的适当形式为

$$P(\delta c) = A\exp\left(-\frac{G-G_0}{kT}\right)$$

自表5.1知，涨落的$G-G_0$值为$G-G_0=\frac{1}{2}(\partial^2 G/\partial c^2)(\delta c)^2$，

试证明$\overline{\delta c^2} = \dfrac{kT}{(\partial^2 G/\partial c^2)_0}$。

3．用示差折射仪测量20℃时NaCl溶液的折光指数随浓度的变化，得到下面的结果：

$c\times10^3$(g/cm³)	3.749	5.468	7.498	7.920
$(n-n_0)\times10^4$	6.73	9.83	15.18	14.06

利用这些数据，求出 NaCl 溶液在此浓度范围内的dn/dc值。根据这些数据，讨论光散射实验中因 dn/dc 引入的误差有多大？

4. 超过某一浓度后（此浓度值与浊度值视为介质值），十二烷基硫酸钠（分子量＝288)溶液的浊度随浓度而增大，表明有胶体大小的质点存在。利用下面的数据，求出散射源的表观分子量。此体系的$H = 3.99\times10^{-6}$。

$c\times10^3$(g/cm^3)	2.7	4.2	7.7	9.7	13.2	17.7	22.2
$\tau\times10^4$(cm^{-1})	1.10	1.29	1.71	1.98	2.02	2.14	2.33

假定散射中心是十二烷基硫酸钠分子的聚集体，试估算每个聚集体中的分子数。

5. 有人研究“Ludox”(DuPont 公司生产的二氧化硅溶胶）的浊度与浓度间的关系，所得结果如下：

$c\times10^2$ (g/cm^3)	0.57	1.14	1.70	2.30
$\tau\times10^2$ (cm^{-1})	1.56	2.97	4.25	5.36

此体系的$H = 4.08\times10^{-7}$，试求 Ludox 质点的分子量。假定质点是大小均一的球粒，密度是2.2g/cm^3。请计算质点的特征直径。

6. “下面的十二胺盐酸盐溶液浊度数据表明：浓度超过0.003g/cm^{3}后，溶质缔合成胶体大小的聚集体。”这种说法正确与否，试评论之。此体系的H值约为7.7×10^{-6}。

$c\times10^3$(g/cm^3)	0.77	1.73	3.10	3.31	6.15	8.31
$\tau\times10^4$(cm^{-1})	0	0	0	0.95	1.91	2.55

7. A.I.Krasna测量了小牛胸腺脱氧核糖核酸水溶液的浊度，表中所列是在波长546nm下测得的这一体系的$R_\theta \times 10^5(cm^{-1})$。

θ(deg) \ $c\times10^6$(g/cm³)	20.6	41.4	62.0	82.5
26	2.47	4.80	6.94	8.75
30	2.06	4.02	5.83	7.67
34	1.77	3.39	4.84	6.44
38	1.75	2.98	4.28	5.61
42	1.38	2.57	3.84	4.87
50	1.01	1.90	2.91	3.71
60	0.76	1.45	2.23	2.89

将这些结果画成Zimm图（$K=3.63\times10^{-7}$），并求出M，B值和此样品中DNA的均方半径。

8. 下表是聚苯乙烯-十氢萘体系30°C时在不同c与θ值下的$R_\theta/K\times10^{-3}$数据，测量时用汞线435.8nm。

θ(deg) \ $c\times10^3$(g/cm³)	0.50	0.99	1.49
30	0.735	1.34	—
45	0.685	1.27	2.04
60	0.625	1.17	1.62
75	0.562	1.05	1.49
90	0.510	0.96	1.37
105	0.467	0.88	1.25

将这些数据画成Zimm图，并求出M值和上述条件下的B值及聚合物的均方半径。

9. 下表（见下页）给出相对折光指数为1.46的不同大小球粒的HOTS 中绿色带的角度位置（参考文献[2]，第409页）。试就此体系的HOTS中观察到的绿色带数目和质点近似大小间的关系，指出其一般规律；并扼要叙述应怎样利用表中数据来“长大”一单分散硫溶胶，使质点尺寸接近于预定值。

绿色带号码 \ 半径(μm)	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.8
第一带	25°	7.5°				
第二带	140°	77.5°	57.5°	42.5。	32.5°	17.5°
第三带		150°	95°	72.5°	60°	40°
第四带			140°	117.5°	85°	62.5°
第五带				115°	110°	87.5°
第六带				(蓝)	130°	110°
第七带					157.5°	127.5°
第八带						142.5°

10. 硫代硫酸盐还原反应进行不同长短的时间后，观测了图5.16所示那种单分散硫溶胶的光谱图。每个光谱图上有一最小值出现，此即K-α 理论图上看到的最小值。在不同时间测得的曲线上，这些最小值的坐标位置如下所示：

反应时间(h)	λ_{min}(nm)	(吸光度)$_{min}$
7.77	358	0.313
15.90	442	0.484
22.68	526	0.421

求出表中每个时间上硫质点的半径和浓度，并对这些结果和§5.14中提出的单分散性机理之间的关系进行评论。

11. 根据光散射公式的通解，分散相与连续相的相对折光指数为某个值时，以Q对α作图得到起伏曲线。这样的曲线可以用式子$Q=K\alpha^{-n}$描述之，$-n$是$\ln Q$-$\ln\alpha$ 曲线上某α值处曲线的斜率值。设对一实验体系，已知参数n是α的函数。试讨论：为求得分散质点的尺寸参数，需要哪类实验数据和进行何种分析？这一方法有哪些局限性？它和图5.16中的曲线对比法有何不同？

12. 假定你单位打算建立一个鉴定胶体大小质点的新实验室，你

的任务是提出一份购置设备的清单。如果实验室的一般用具，如玻璃仪器、天平等均已配齐，那么你的订单中应包括哪些项目？每个主要项目都应附上简短理由，并根据方法多方面的适用性提出按先后、急缓的排队顺序。

说明

本章习题数据引自下述文献：

题1：P.Debye and R.V.Hauman, *J.Phys.Chem.*65:5 (1961).

题3：P.Debye and R.V.Hauman, *J.Phys.Chem.*65:8 (1961).

题4：H.V.Tartar and A.L.M.Lelong, *J.Phys.Chem.*59:1185 (1956).

题5：G.Dezelic and J.P.Kratohvil, *J.Phys.Chem.*66:1377 (1962).

题6：P.Debye, *J.Phys.Chem.*53:1 (1949).

题7：A.I.Krasna, *J.Colloid Interface Sci.*39:632 (1972).

题8：M.D.Lechner and G.V.Schulz, *J.Colloid Interface Sci.*39:469 (1972).

题10：M.D.Barnes and V.K.LaMer, *J.Colloid Sci.*1:79 (1946).

参考文献

[1] M. B.Huglin (ed.), *Light Scattering from Polymer Solutions*, Academic Press, New York, 1972.

[2] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, New York, 1969.

[3] D. McIntyre and F.Gormick (eds.), *Light Scattering from Dilute Polymer Solutions*, Gordon & Breach, New York, 1964.

[4] K. A. Stacey, *Light Scattering in Physical Chemistry*, Butterworth, London, 1956.

[5] C.Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York, 1961.

[6] H.C.Van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York, 1957.

第六章　纯物质的表面张力

§6.1 引　言

本章主题是，对可用以求出一界面的表面张力的有关情况作一分析。平衡时两相间界面处总是有个收缩力存在，此即表面张力。虽然这章的统一题目是求表面张力，实际上对涉及表面张力的物理现象进行分析，才是我们的兴趣所在。在做这些分析时，我们将考虑以下几个方面：

1. 把表面张力看作是力（§6.2，§6.8和§6.10）；
2. 把表面张力看作是表面自由能（§6.3和§6.9）；
3. 表面张力与活动界面的形状（§6.4和§6.5）；
4. 表面张力与毛细现象（§6.6）；
5. 表面张力与分子间力（§6.12）。

在开场白中有几点需要进一步说明。首先，任意一对相的界面都具有表面张力。此项性质不限于液体，可是液体表现得最为明显。在这一章里，我们将考察四对不同相的界面中的张力：即液-蒸气（LV），固-蒸气（SV），液-固（LS）和液-液（L_1L_2或AB）。括号里的这些符号用作为下标，以表示本章这些关系式中的有关表面。

在这一章和第七章，我们主要讨论平衡表面和γ的平衡值。这两章的不同点在于，构成表面的平衡相的种类不同。在这一章，我们讨论两个“纯”物质间的界面；在第七章里，我们将考虑改变浓度时溶质的效应。当然在平衡时，即使是“纯”相也是互相饱和的，但我们主要讨论物质在相邻相中溶度很低的情形。就大多数情形而言，能用于测定纯液体表面张力的那些现象，亦

适用于溶液。因此，本章讨论的主要内容对下一章也将是适用的。在第七章，加入的溶质的吸附作用，是所考虑的新特点。

在这一章，除了 γ 的测量外，我们很少讨论实际应用。许多应用常常涉及到有意加入溶质所产生的效应，所以我们等到第七章才讨论这些应用。

在分子水平上半经验地解释表面张力的起因，亦属本章的讨论内容。一个特别重要的概念，是远程范德华力对 γ 的贡献。表面张力的色散成分 γ^d 可定量地量度这种贡献。在第十章，我们讨论分散体的稳定性时还会再次遇到它。

§6.2 表面张力作为力：Wilhelmy 片

液体的表面看来象是绷紧的，这是由于它包住的液体所致。水滴在某些表面上成为珠状和大多数液体在玻璃毛细管中往上爬是两种现象，我们可以不费力地把这些现象和液体表面的这种绷紧联系起来。用液体的表面张力 γ，可以定量地量度这一效应。顾名思义，这是作用在表面上的力，作用方向是从该表面的分界处垂直向里，并趋向于缩小界面面积。

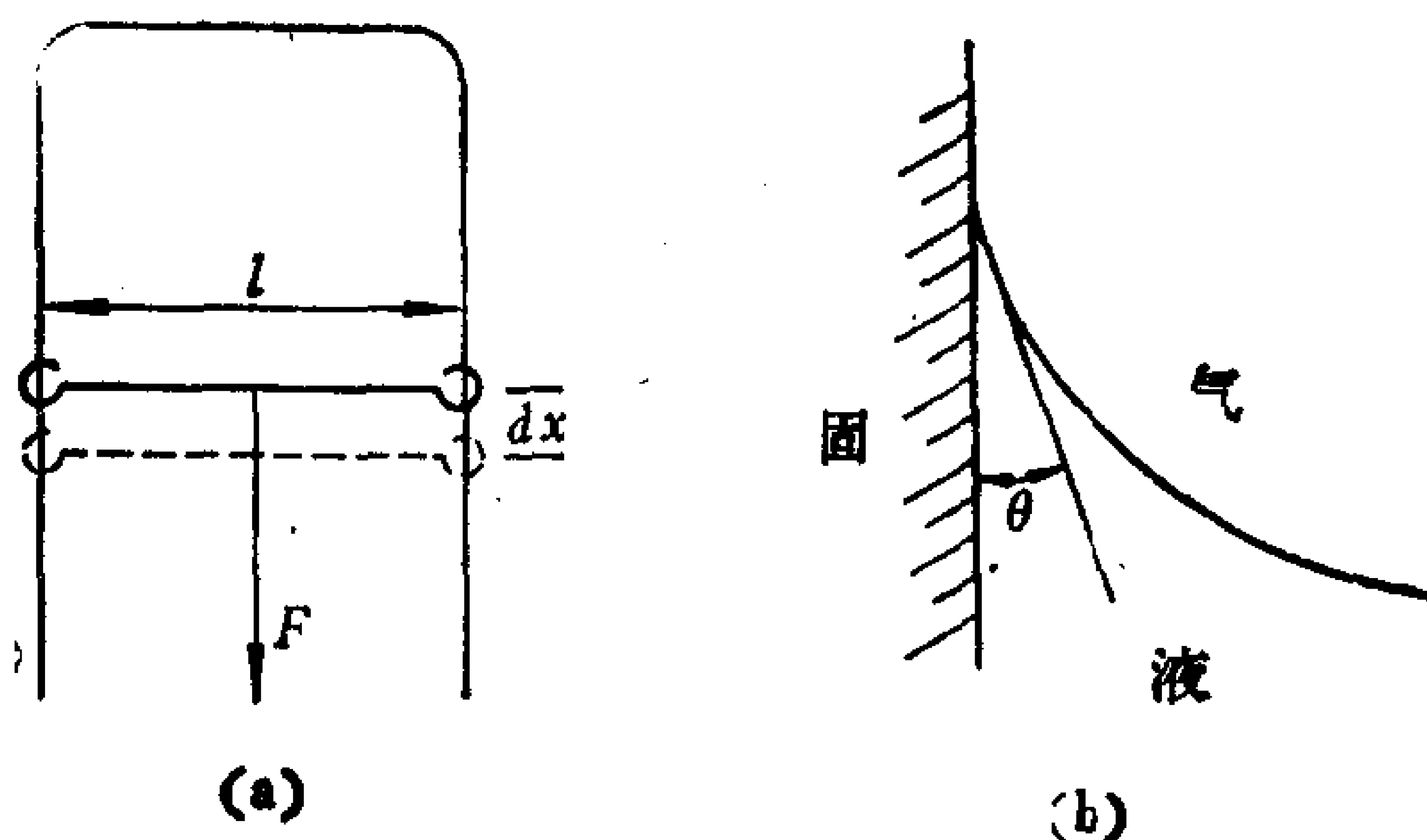


图6.1 (a) 带滑丝的一金属丝圈，圈上可形成一肥皂膜，在外力 F 作用下，膜被拉伸；(b) 确定接触角 θ 的一个三相（固、液、气）界面的侧视图。

图6.1(a)表示根据刚才讲的见解提出的一个简单装置，它可以测量表面张力。在实践中，正如我们即将看到的，实际用来进行这种测量的是其他的一些实验方法。但是，图6.1(a)装置的优点是简单、并且可以帮助说明液体表面中的张力确实是用γ量度的。此图表示一个用金属丝做成的圈，其一边是活动的。将框架浸入液体中再取出，圈上即有膜形成。圈上绷紧的膜的表面张力使得滑丝向缩小膜面积的方向移动，除非外加一个相反的力F才不然。在一个实际装置中，也许滑丝的一部分重量就够了。在象图6.1(a)那样的理想的无摩擦的装置中，可测量出对抗γ的力的大小。此力显然作用在膜的整个边长上，并随滑丝的长度l而改变。因此，单位边长上的力是液体表面的固有特性。图中的膜有两个面，故用此装置量得的表面张力等于

$$\gamma=\frac{F}{2l} \tag{1}$$

在进一步讨论之前，应指出儿点：

1. 式（1）规定，表面张力单位与单位长度上力的单位相同，其cgs制单位为每厘米上的达因数。我们即将看到，γ也可以用别的单位。
2. 图6.1(a)所示装置和一个二维的圆筒-活塞结构相类似。根据这一相似性，认为表面张力类似于二维压强似属合理。经过某些改进，在第七章中将会证明这一见解是很有用的。
3. 和图中装置相当的无摩擦的三维装置，其中的气体趋向于自动膨胀。但对于膜而言，自发变化的方向是发生收缩。

与表面张力密切相关的一个量乃是接触角。接触角定义为在三相交界处形成的（在液体中量得的）角，例如图6.1(b)中所示是固-液-气交界处的接触角。表面张力是形成界面的那两个相的一项特性，而θ则要求三个相都予以指定，方能表征。我们在

§6.8中将较详细地讨论接触角。但在此刻，只须考虑图6.2(a)中图示说明的实验装置就够了。

图6.2(a)代表一个垂直薄片，它悬挂在一台平衡的天平的臂上，并位于液面上面。为简单起见，如图所示，薄片放的位置刚好是：它的底边和离薄片稍远处的水平液面位于同一平面上。在这种情况下，表面张力与接触角的表现形式是沿吊片周边形成一弯月面。假定液面在爬升至接触位置之前装置是平衡的，接触时出现的不平衡则是由于形成的弯月面的重量所造成的。因为弯月面是靠液体表面的张力支撑的，对装置量出的重量可加以分析，以得到 γ 值。

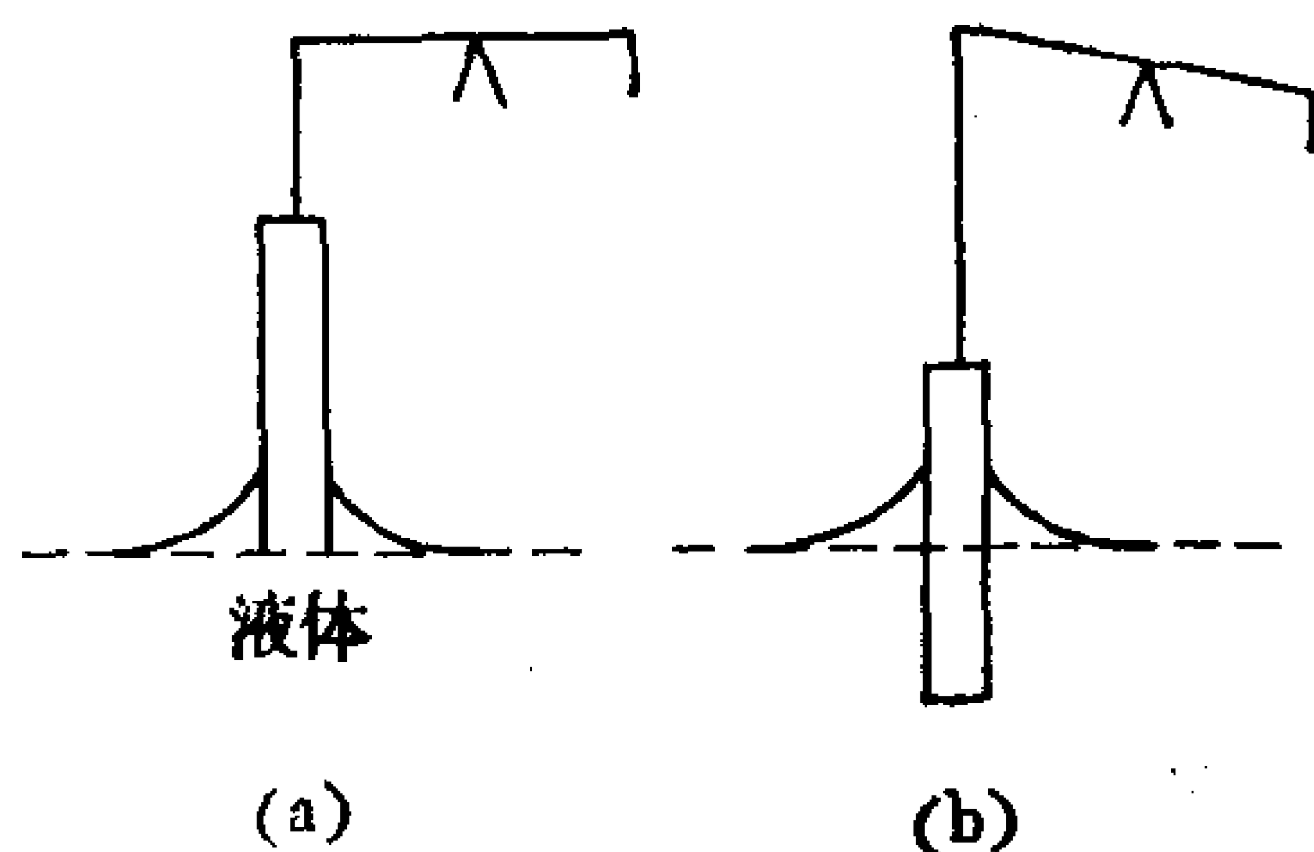


图6.2 Wilhelmy吊片法测量 γ
(a) 片的底部未伸到水平液面之下；(b)片部分地浸入液体中，故必须考虑浮力。

测得的弯月面重量 w 应等于表面的向上力。此向上力本身又等于 γ 的垂直分量（$\gamma\cos\theta$，θ 为接触角）乘上片的周长。倘若片的截面为长方形，长度是 l，厚度是 t，则下式成立：

$$w = 2(l + t)\gamma\cos\theta \qquad (2)$$

原则上，式（2）中除 γ 外，所有的量都能独立测出。所以，此项简单实验是测定 γ 的极好的方法。

我们所介绍的这个方法，叫作测定表面张力的 Wilhelmy 吊片法。它是这方面我们能找到的最简单明了的方法之一。此法显然有赖于先要知道接触角，而可靠地测定接触角并不总是容易做到的，所以式（2）确实受到此种限制。可是，除此之外，和精确测定 γ 的任何一个别的方法相比，Wilhelmy 吊片法需要的仪器设备、牵涉到的计算都少而且简单。有些误差来源对这一方法和测量 γ 的所有其他方法是共同的，这在§6.7中要讲到。

由于测量 θ 存在一些困难，Wilhelmy 吊片法多用于 $\theta=0$ 的体系。在此情形下，式（2）变成

$$w=2(l+t)\gamma \qquad (3)$$

由于 Wilhelmy 方法中用的片的厚度与长度相比，通常可忽略不计（$t\ll l$），式（2）可近似写成

$$w\simeq 2l\gamma \qquad (4)$$

实际上，采用一组长度不同，但厚度相同的片做实验，可以确定侧端校正値。将重量外延至零长度处，即得到弯月面作用于侧端上的力的贡献大小。

从测量液体γ的观点，对Wihelmy片的这项讨论是有价値的。但就说明表面张力和接触角与许多其他现象间的关系来看，上述讨论起的作用甚少，而我们希望把这些现象和液体的这些性质联系起来，更不用说测定固体的 γ 了。为了进一步讨论，我们应该用能量表示 γ；这样，通过热力学这个强有力的方法，可以阐明 γ。

§6.3 表面张力作为表面额外的自由能

设对图 6.1(a) 中的滑丝，施加一个比平衡力大出无限小的力，使丝移动距离dx。力与距离之乘积等于能，此种情形下能用于增大膜的面积，其增量为 $dA=2ldx$。因此，对体系作的功为

$$功=Fdx=\gamma 2ldx=\gamma dA \qquad (5)$$

此式给出表面张力之第二定义：它等于产生新表面时每单位面积所需之功。根据这个定义，γ的单位是单位面积之能量，cgs制为每平方厘米的尔格数。

由此我们看到，γ 有两种等价解释：界面上单位长度上的力和单位表面面积的能量。从这些单位的下述变换可明显看到，二者在量纲上是等同的：

$$\frac{达因}{厘米}=\frac{达因}{厘米}\cdot\frac{厘米}{厘米}=\frac{尔格}{厘米^2}\ \left(也即\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}=\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}\cdot\frac{\text{cm}}{\text{cm}}=\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}\right)$$

在处理表面张力时我们将看到：力和能量这两种观点都采用会带来很多方便，因为有些场合下一种概念较之另一个更为有用。例如，式（2）是代表力平衡的表达式。在这种场合下，采用力的概念将 γ 与其他变量联系起来，显然来得方便。另方面，当讨论固体表面时，固体表面上的“张力”概念难于形象化，而能量观点则更为方便。

式（5）将 γ 与增加表面面积所需之功联系起来。自热力学知，功是和途径有关的过程：作功多少，决定于怎样作功。基于这种认识，看来最好是略为仔细地考察公式（5）。前已指出，活动表面有自发缩小面积的趋向。因此，将我们的侧重点从对体系作功，转为体系因面积缩小而对外作功较为方便。如将量 $\delta w'$ 定义为面积改变时体系作的功，则式（5）变成

$$\delta w' = -\gamma dA \qquad (6)^*$$

按照式（6），面积减小（dA 为负）代表体系作功，面积增加则需要对体系作功（dA 为正，$\delta w'$ 为负）。对符号的这种规定和第一章中讲到的表面贮有能量的概念是一致的。

我们现在可以把量 $\delta w'$ 和其他的热力学变量相互联系起来。为此，简短复习下一些基本的热力学公式是有益的。

按照第一定律，体系内能（E）的变化等于

$$dE = \delta q - \delta w \qquad (7)$$

式中，δw 是体系作的功，δq 是体系吸收的热。为方便计，量 δw 可以分成压强-体积项与非压强-体积项，即

$$\delta w = \delta w_{pV} + \delta w_{非pV} = pdV + \delta w_{非pV} \qquad (8)$$

自物理化学知，通常以化学功替代 $\delta w_{非pV}$。可是，式（6）定义的功也属于非压强-体积功一类。

第二定律告诉我们，对于可逆过程

---

* 原文此式右边缺负号——译者注。

$$\delta q_{rev} = TdS \qquad (9)^*$$

将式（8）与（9）代入式（7），并且如式（9）要求的那样，规定过程是可逆的，则我们可以写成

$$dE_{rev} = TdS - pdV - \delta w_{非pv} \qquad (10)$$

其次，我们当记得 Gibbs 自由能G的定义：

$$G = H - TS = E + pV - TS \qquad (11)$$

微分后得到

$$dG = dE + pdV + Vdp - TdS - SdT \qquad (12)$$

将式（10）代入（12），得

$$dG_{rev} = TdS - pdV - \delta w_{非pv} + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (13)$$

这是物理化学的一个基本公式，由此我们可以得出式（11）定义的G的物理意义。式（13）指出，对恒温恒压的可逆过程

$$dG = -\delta w_{非pv} \qquad (14)$$

也就是说，dG 等于这样一个过程所能做的最大非压强-体积功，因为伴随可逆过程的是最大功。

我们自式（6）已经看到，表面面积之改变属于非压强-体积功。因此，我们使式（6）中的$\delta w'$与式（14）中的$\delta w_{非pv}$等同而写出

$$dG = \gamma dA \qquad (15)$$

考虑到从式（13）写成式（14）时所规定的条件，我们最好写为

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,p} \qquad (16)$$

关于式（16），有几点应予注意。式（16）指出，表面张力表示每增加单位面积时 Gibbs 自由能的增量。上述分析的结果使得与途径有关的变量 $\delta w'$ 替换成为一个状态变量。另一种常常遇见的符号表示法是将γ写成G^s，着重强调γ是表面引起的每单位面积之额外 Gibbs 自由能。于是，自γ的能量解释又进而引出

* 下标 rev 系 reversible 的缩写，代表可逆过程——译者注。

一点：γ是一个特定的热力学函数。对G适用的许多一般关系式同样也适用于γ。例如，

$$G^s = \gamma = H^s - TS^s \tag{17}$$

和

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p = -S^s \tag{18}$$

式（17）与（18）可以合并成

$$\gamma = H^s + T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p \tag{19}$$

表6.1　各种液体在室温附近的一些有代表性的γ、S^s和H^s值[a]

物　质	20°C时之γ (erg/cm²)	$d\gamma/dT = -S^s$ (erg cm⁻² deg⁻¹)	$H^s = \gamma - T(d\gamma/dT)$ (erg/cm²)
正己烷	18.4	−0.105	49.2
乙醚	17.0	−0.116	51.0
正辛烷	21.8	−0.096	49.9
四氯化碳	26.9	−0.092	53.9
间-二甲苯	28.9	−0.077	51.4
甲苯	28.5	−0.081	52.2
苯	29.0	−0.099	58.0
三氯甲烷	28.5	−0.135	68.3
1,2-二氯乙烷	32.2	−0.139	72.9
二硫化碳	32.3	−0.138	72.7
水	72.8	−0.152	117.3
汞	484	−0.220	548

a　数据引自Kaelbe[6]。

本书中我们不再区分H^s和E^s；因此，我们亦可写成

$$E^s = H^s = \gamma - T\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_p \tag{20}$$

水在20℃之γ约为72.8erg/cm²，$d\gamma/dT$约是-0.152ergcm⁻² deg⁻¹。因此，自式（20）得出

$$E^s = 72.8 - (293)(-0.152) = 117\text{erg/cm}^2 \tag{21}$$

各种物质的 G°, S° 和 H° 值列在表6.1中。

§6.4 Laplace公式与液体表面的形状

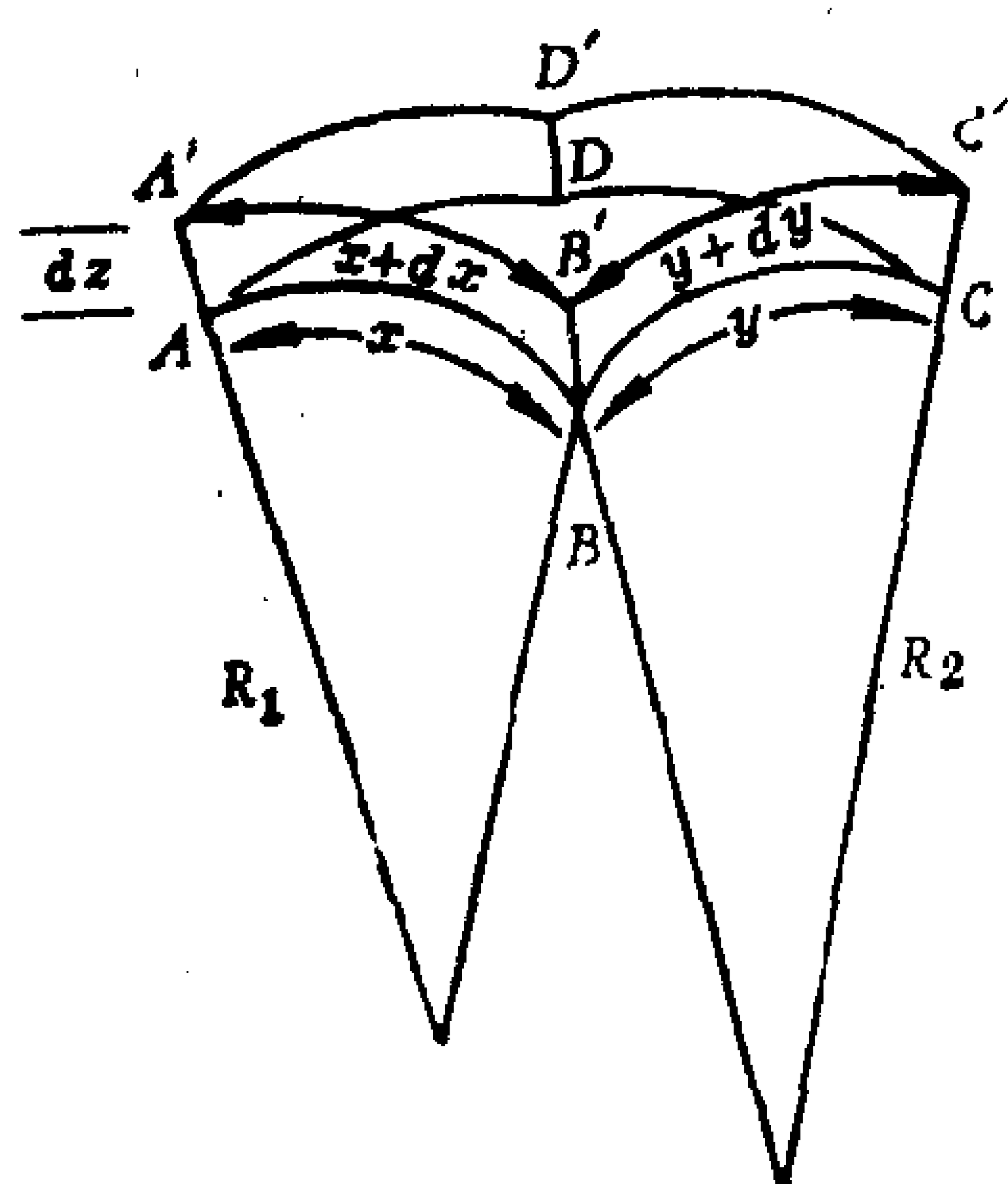


图6.3 为描述一曲面元 $ABCD$ 位移后为 $A'B'C'D'$，对坐标之规定。

两相间界面的两侧有压差时，界面将是弯曲的，并且凹面那一侧的压强大。下面将热力学概念应用于表面，可以导出压差与曲率间的关系。

图6.3中 $ABCD$ 代表曲面的一部分。现有两个彼此垂直的平面与曲面相交，每个平面与曲面的相交处是一段弧线。图中曲率半径用 R_1, R_2 表示，相交得到的弧长分别用 x，y 表示。设将曲面往外挪动距离 dz，新的位置是 $A'B'C'D'$。这时表面的四个角仍处在往外延伸的径向线上，因此挪动后的弧长增为 $x+dx$ 和 $y+dy$。显然，表面面积也应随之增大。面积扩大须靠表面面积元两边之压差 Δp 作功，方能完成。

表面移动时面积的增加量为

$$dA=(x+dx)(y+dy)-xy=xdy+ydx+dxdy\simeq xdy+ydx \quad (22)$$

略去二阶微分量即得上面的近似式。因面积增大而引起的自由能增加等于 γdA，即

$$dG=\gamma(xdy+ydx) \quad (23)$$

若上述表面之扩大是靠普通的压强-体积功，则此功等于 ΔpdV，dV 是表面移动时掠过的体积。根据图6.3，功等于

$$dw=\Delta pxydz \quad (24)$$

令式（23）与（24）相等，则

$$\gamma(xdy + ydx) = \Delta pxydz \tag{25}$$

利用相似三角形，自图6.3我们以可写出下述比例式：

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \tag{26}$$

和

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \tag{27}$$

经简化后得

$$\frac{dx}{xdz} = \frac{1}{R_1} \tag{28}$$

和

$$\frac{dy}{ydz} = \frac{1}{R_2} \tag{29}$$

将式(28)与(29)代入(25)，我们可以写出 Δp 与R_1, R_2，γ 间的关系式如下：

$$\Delta p = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{30}$$

这个式子称做Laplace公式，于1805年导出。

式(30)有几种特殊情形值得注意：

1．对于球面，$R_1 = R_2 = R$，则

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \tag{31}$$

2．对于圆柱面，$R_1 = \infty$，则

$$\Delta p = \frac{\gamma}{R_2} \tag{32}$$

3．对于平表面，$R_1 = R_2 = \infty$，则

$$\Delta p = 0 \tag{33}$$

但是，压差等于零并不只限于平表面。例如，在一个弯曲的但与外界连通的框架上绷有一肥皂膜。乍一看，这种情况似乎是

自相矛盾的。有曲面就有压差，但里外连通时又怎能保持压差呢？这是不可能的。因此，在此种情形下我们必然得出

$$\frac{1}{R_1} = -\frac{1}{R_2} \tag{34}$$

其物理图象是：两个曲率半径位于表面不同的两侧，形成一鞍形表面。

到目前为止，我们的讨论只限于曲率半径可用恒值描述的小面积元。但是对宏观表面来说，各处的曲率半径不同。这意味着表面两侧的 Δp 亦将随位置而异，并且可以表示成该点高度的函数，而这个高度是指高出或低于某参比平面而言。根据这种看法，Laplace 公式变成

$$\Delta p(z) = \gamma[R_1^{-1}(x,y,z) + R_2^{-1}(x,y,z)] \tag{35}$$

在式(35)中，我们加进了这样的概念：对于任何指定的表面而言，Δp，R_1^{-1}，R_2^{-1}可以是空间位置的函数。

引自解析几何的下述表示式，是具有对称轴之表面的 R_1^{-1}和 R_2^{-1}的一般函数式：

$$R_1^{-1} = \frac{d^2z/dx^2}{[1+(dz/dx)^2]^{3/2}} \tag{36}$$

和

$$R_2^{-1} = \frac{dz/dx}{x[1+(dz/dx)^2]^{1/2}} \tag{37}$$

许多重要的体系具有轴对称性，故此我们将注意力集中于此种情形，即以放弃一般性作为代价，来换得某些数学上的简化。将式(36)与(37)代入(35)，得到一个复杂的微分方程，此方程的解表示一个轴对称界面之形状和 γ 间的关系。原则上，式(35)可以使我们了解活动界面采取的形状并指出：通过这些形状的研究，有可能测量出 γ。

我们不想对此问题做全面的讨论，而是把注意力集中在最便于实验测定 γ 的那些特定的表面上。在这方面最有用的是：一圆柱

毛细管中弯月面呈现的形状和一静止液滴在平表面上(叫做躺滴)呈现的形状。幸好在这两种情形下表面都有一个对称轴，从而可以利用式(36)与式(37)。

开头时，躺滴和弯月面可以用相同的数学形式处理。图6.4可以视为这二者之中任何一种情形下的一部分表面。如图中画的那样，曲线代表躺滴的外形；颠倒之后，实线部分表示弯月面的外形。将这些图形绕对称轴旋转就得到实际的表面。为了对这些界面求出式(35)的解，必须引入一合适的坐标系，来描述这些属于柱对称的形状。

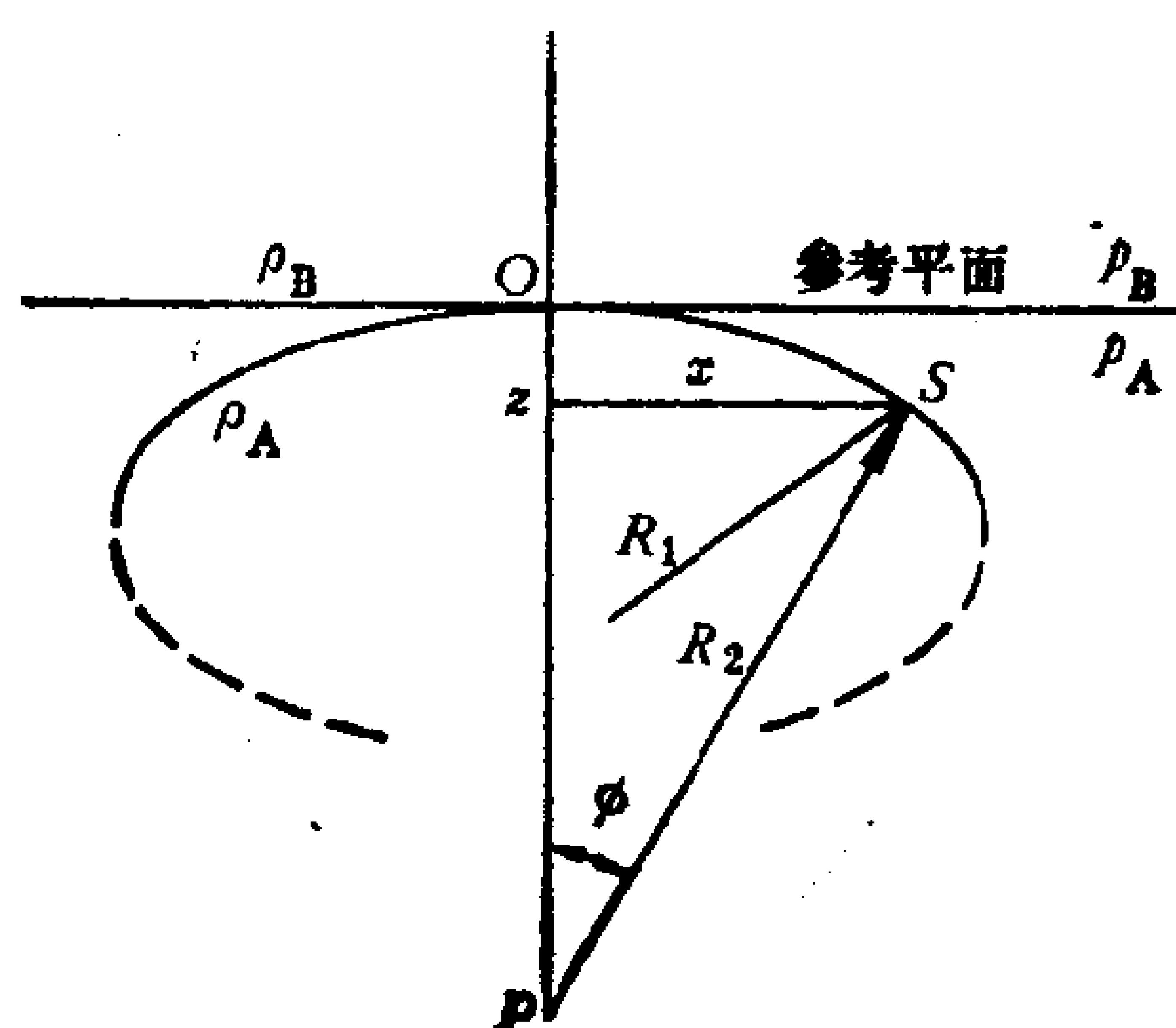


图 6.4 为描述具有对称轴(OP)的表面，对坐标的规定。

图6.4中坐标系的原点O位于表面的顶点处。对S点的两个曲率半径可定义如下：曲率半径R_1处在图的平面内，它描述图中画出的外形的曲率。S点绕z轴的旋转半径等于x。x与R_2间的关系为

$$x = R_2 \sin\phi \tag{38}$$

因为R_2定义为在P点沿z轴引出的矢量，如图中所示它与对称轴间的夹角是ϕ。

因为表面是对称的，在液滴顶点处两个R值必然相等，这个

位置上的曲率半径用 b 表示之。因此，按照式(31)在顶点处（下标 0）

$$(\Delta p)_0 = \frac{2\gamma}{b} \tag{39}$$

其次，我们来计算 S 点的压强。S 处的 Δp 值等于各相中该点压强之差。相对于通过顶点的参考平面上的压强（下标 0）而言，在各相中 S 点的压强可表示如下：

1. 在A相中：

$$p_A = (p_A)_0 + \rho_A g z \tag{40}$$

2. 在B相中：

$$p_B = (p_B)_0 + \rho_B g z \tag{41}$$

所以，在 S 处的 Δp 等于

$$\begin{aligned}(\Delta p)_S &= p_A - p_B = (p_A)_0 - (p_B)_0 + (\rho_A - \rho_B) g z \\ &= (\Delta p)_0 + \Delta\rho g z \end{aligned} \tag{42}$$

式中的 $\Delta\rho = \rho_A - \rho_B$。现在式(39)可以用来替换顶点处的 Δp，于是得到

$$(\Delta p)_S = \frac{2\gamma}{b} + \Delta\rho g z \tag{43}$$

合并式(35)，(38)和(43)，则 Laplace 公式的一般形式用图6.4的坐标可表示如下：

$$\gamma\left(\frac{\sin\phi}{x} + \frac{1}{R_1}\right) = \frac{2\gamma}{b} + \Delta\rho g z \tag{44}$$

式(44)中的 R_1^{-1} 已由式(36)给出。式(44)称为 Bashforth-Adams 方程。通过把所有的距离都表示成以顶点曲率半径 b 为基准的相对值，将这个方程写成无量纲形式较为方便：

$$\frac{\sin\phi}{x/b} + \frac{1}{R_1/b} = 2 + \frac{\Delta\rho g b^2}{\gamma}\,\frac{z}{b} = 2 + \beta\frac{z}{b} \tag{45}$$

式(45)中的这群常数用 β 表示：

$$\beta = \frac{\Delta\rho g b^2}{\gamma} \tag{46}$$

对不同形状的表面，用不同的β值表征之。例如，若$\rho_A > \rho_B$，则β为正值，这时滴的形状是扁椭球体，因为流体本身的重量趋向于使表面变平。图 6.4 中所示是β为正值的液滴外形，这时假定重力的作用是沿着$-z$方向。若$\rho_A < \rho_B$，则形成长椭球形的滴，因为浮力大使得表面在垂直方向上有较大的伸长。这时β为负值。β值为零对应于球形液滴，在重力场中只有当$\Delta\rho = 0$时这种情况才能出现。β为正值对应于在气体环境中的液体躺滴。β为负值对应于在液体中的躺泡。这些说法暗示，滴是停在一支承表面上。反之，若滴悬自一支承物（叫做悬滴或悬泡），则g成为负的，这时液滴将呈长椭球体形状（$\beta < 0$），而气泡为扁椭球形（$\beta > 0$）。

Bashforth与Adams方程——式(36)与(45)之组合——是一个微分方程，把β与ϕ作为参数可以求得方程的数值解。Bashforth与Adams得出当β为0.125至100间的一系列数值时此方程的解，方式是把$0° < \phi < 180°$时的x/b和z/b值编制成表。他们的编制成表的结果是在计算机出现之前，用手算算得的，发表于1883年。后来的研究人员进一步扩充了这些表。关于这些结果的非常有用的汇编可在 Padday的文章[7]中找到。表6.2是从这些表中摘出的$\beta = 25$时的代表性结果。图 6.5中的表面外形图也是根据这些制成表的结果画出的，其中(a) $\beta = +10.0$，(b) $\beta = -0.45$。

§6.5 躺滴法测量表面张力

我们已经讲过怎样利用 Wilhelmy 吊片法求γ值。但是此法先要知道θ，而有时测得θ很困难。通过观察所研究液体的躺滴的外形，Bashforth-Adams 表为求得γ值提供了另一种方法。如果说采用β作为参数，终究可以画出象图6.5中那样的液滴外形图，

表 6.2　$\beta=25$ 和 $0°<\phi\leqslant180°$ 时的 x/b 与 z/b 值[a]

	$\beta=25$			$\beta=25$	
ϕ(deg)	x/b	z/b	ϕ(deg)	x/b	z/b
5	0.08521	0.00368	95	0.48092	0.28243
10	0.16035	0.01348	100	0.47934	0.29435
15	0.22230	0.02712	105	0.47682	0.30594
20	0.27250	0.04288	110	0.47345	0.31665
25	0.31333	0.05974	115	0.46931	0.32662
30	0.34684	0.07713	120	0.46452	0.33585
35	0.37455	0.09475	125	0.45911	0.34433
40	0.39755	0.11236	130	0.45319	0.35204
45	0.41666	0.12985	135	0.44682	0 35901
50	0.43249	0.14711	140	0.44008	0.36519
55	0.44551	0.16405	145	0.43302	0.37061
60	0.45609	0.18063	150	0.42571	0.37526
65	0.46451	0.19678	155	0.41823	0.37915
70	0.47101	0.21246	160	0.41062	0.38231
75	0.47579	0.22761	165	0.40296	0.38472
80	0.47905	0.24221	170	0.39528	0.38643
85	0.48089	0.25626	175	0.38766	0.38744
90	0.48148	0.26966	180	0.38014	0.38776

[a] 引自 F.Bashforth and J. C. Adams, *An Attempt to Test the Theory of Capillary Action*, Cambridge University Press, London and New York, 1883.

那末对实验液滴的外形图也应该能够找到表征它的 β 值。然后利用式(46)可以把 γ 和 β 以及其他可量测的量联系起来。这个方法的准确度为0.1%，但既费时又乏味，故实际上很少采用。

Bashforth-Adams 表描述的是停在一水平表面上的躺滴或悬滴（躺泡或悬泡）。为了自实验得到其中某种表面的外形图，最好是拍摄表面的侧面像。鉴于表面张力有温度依赖性，滴或泡应处在一恒温小室内。支承物不应有振动，以保证是平衡形状。照

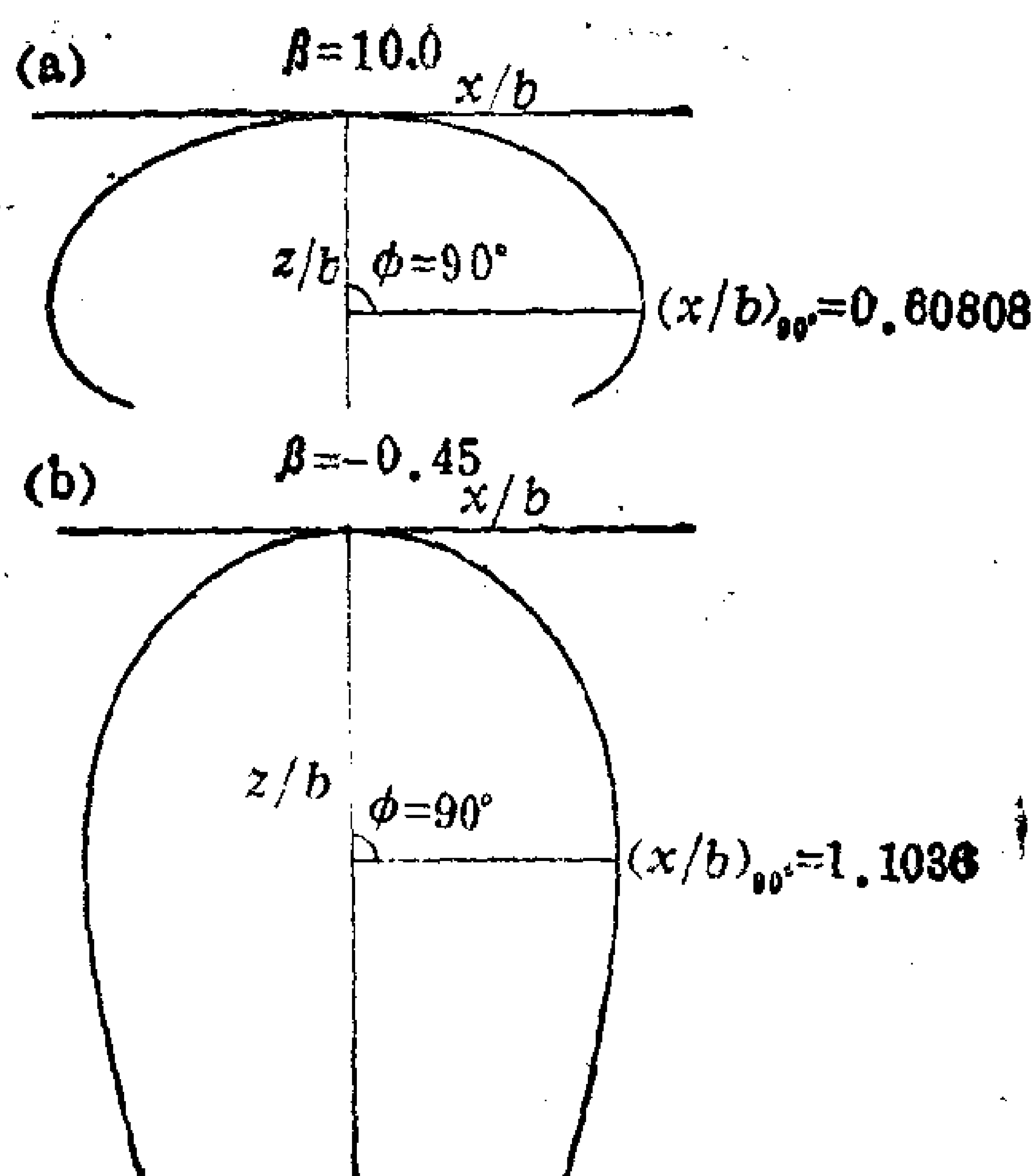


图 6.5 据 Bashforth-Adams 表的结果画出的躺滴外形图
(a) $\beta=+10.0$；(b) $\beta=-0.45$（数据引自Padday [7]）。

相装置的几何位置不应引起失真，以便确定放大倍数。

一旦得到实验表面的外形图后，和理论图形相比较。进行比较时，实验图形与所有的理论图形必须具有相同的最大直径。只要仔细小心，就有可能对理论外形图进行内插，以确定描述实验表面的 β 值。式(46)表明，光知道 β 值尚不足以求出 γ，还必须知道 b 和 $\Delta\rho$。测定密度差并无特殊困难，下面我们来考虑怎样测量 b。

只要知道某个外形图的 β 值，利用 Bashforth-Adams 表，可进一步求出 b：

1. 根据相应的 β 值，从表可以读出 $\phi=90°$时的x/b值，此即以 b 为单位时滴的最大半径。
2. 因为相片的放大倍数是已知的，从滴的相片像可以量出此最大半径值。
3. 将实际的最大半径与$(x/b)_{90°}$值比较，可以求出 b 值。

图6.5(a)可以作为一个数值例子，以说明上述这些步骤。设

一实验液滴的实际外形图与理论图相对照，得到其对应的β值为10.0。于是，b值可求得如下：

1. $\beta=10$时，自表读得$(x/b)_{90^\circ}$值为0.60808。
2. 假定实际液滴在最宽处的半径是0.500cm。
3. (1)和(2)这两条表示的是同一个点；因此，$b=0.500/0.608 \doteq 0.822$cm。这就是图6.5(a)所示液滴顶点处的曲率半径值，条件是最大半径为0.5cm。
4. 利用β的定义，可进一步求出图6.5(a)中液体的γ值，从而完成这个数值实例。假定$\Delta\rho$是$+1.00\text{g/cm}^3$，并取$g=980$ cm/s^2，则γ值是

$$\gamma=\frac{\Delta\rho g b^2}{\beta}=\frac{(1.00)(980)(0.822)}{(10.0)}=66.3\text{erg/cm}^2 \quad (47)$$

关于使用Bashforth-Adams表求γ，另外有几点要予以注意。倘若必须用内插法，以得到合适的β值，那末也必须用内插法以确定$(x/b)_{90^\circ}$。其结果是准确度有所下降。对悬滴或躺泡而言（即负的β值），沿赤道处的曲率最小[见图6.5(b)]，故测量最大半径有困难。Bashtorth-Adams表已经被重新整理过，这样在悬滴情形下表的使用变得更为方便。有兴趣的读者在Padday的文章[7]中可以找到适合于悬滴用的表。悬滴法利用附在支承物下的平衡液滴，故不应与滴重法（后面要讲到）搞混了，滴重法涉及的是液滴的脱离。

§6.6 毛细管上升法测量表面张力

毛细管中液体的上升，是大家最熟悉的表面张力表现形式之一。图6.6示意说明此项实验是怎么做的。习惯上，所测量的是毛细管中液柱高出大皿中参考液面的高度。要紧的是皿的直径应足够大，这样参考液面是个轮廓分明的水平表面。在毛细管中液体具有弯曲的弯月面，照例量的是弯月面之底高出水平液面的高

度。应该注意，也可以观察到毛细管下降作用，如汞即是。此种情形下，毛细管"上升"是个负的量。本节的目的是：找出平衡液柱高度 h 与液体表面张力间的关系。

毛细管上升高度与毛细管半径，接触角及表面张力间的简单关系（但不是准确的关系！）很容易推导出来。平衡时表面张力的垂直分量 $2\pi R\gamma\cos\theta$ 等于液柱之重量，后者近似地等于高为 h，半径为 R 的圆柱液重量。由此得到近似式：

$$2\pi R\gamma\cos\theta \simeq \pi R^2 h\Delta\rho g \tag{48}$$

除非 $\theta=0°$，否则得到重复结果极为困难。当 $\theta=0°$ 时，式(48)简化成

$$Rh \simeq \frac{2\gamma}{\Delta\rho g} \tag{49}$$

将常数群 $2\gamma/(\Delta\rho g)$ 定义为毛细管常数（有些作者规定，因子2不包括在内），并用符号 a^2 表示之：

$$a^2 = \frac{2\gamma}{\Delta\rho g} \tag{50}$$

应该注意，a 的单位是长度，cgs 制是厘米。式(48)具有近似性质，这是略去弯月面隆起部分的液体重量所引起的。

对毛细管上升问题，要得到精确解，必须用到 Laplace 公式。因为弯月面是个曲面，其两边有压差，而正是这一压差导致毛细管上升。例如，如图 6.6 所示，倘若弯月面是凹形，则刚好在表面下面的压强低于同一高度上的平表面的压强。这时压差推动液体沿着管子上升，直到到达平衡高度为止。对凸形弯月面来说，压差的符号相反，从而导致毛细管下降。

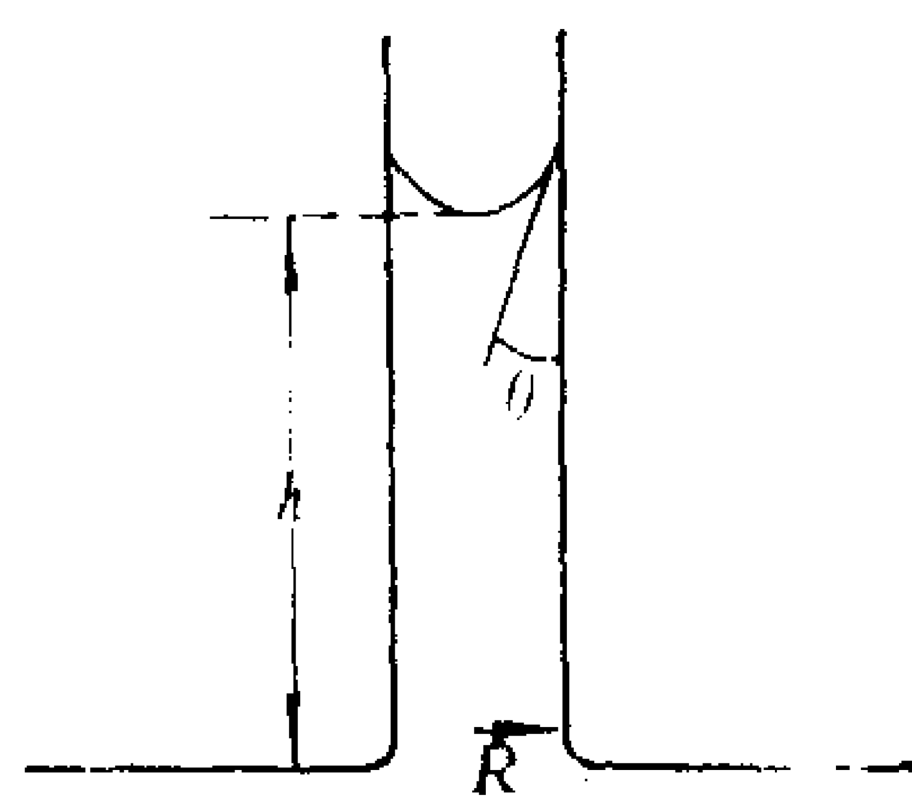


图6.6 半径为 R 的圆管中，毛细管上升的示意说明。

曲面之顶点也就是量 h 时的起点。我们在前面已经看到，该

点的两个曲率半径皆等于 b。在弯月面顶点处，平衡时自力之平衡得出

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{b} = \Delta\rho g h \tag{51}$$

合并式(50)与(51)，则

$$bh = a^2 \tag{52}$$

与式(49)不同，式(52)是严格正确的，因为其左右两边都是对同一点（即弯月面顶点）而言。只有当 $R=b$ 时，亦即对半球形弯月面而言，式(49)* 才成立。一般说来，情况不是这样，并且 b 不易量得。所以单凭毛细管上升高度，我们还得不出一个求 γ 值的实际方法，好在 Bashforth-Adams 表又一次提供了所必需的资料。

当液体与支承壁间的夹角为 0° 时（玻璃毛细管中通常是如此），壁必然相切于表面外形图的最宽点处。因此，Bashforth-Adams 表中的 $(x/b)_{90°}$ 应相当于 R/b。因为毛细管的半径是可以测量的，由此可以确定 $\theta=0$ 之弯月面的 b 值。但这里仍有困难。应用 Bashforth-Adams 表，先要知道形状因子 β。从弯月面外形图与理论图形的对照来确定 β 并不可行，故此，我们必须找到巧妙解决这个问题的途径。

解决办法是采用逐步近似法，以求得 β。和任何逐步逼近法一样，将某些初值代入进行一轮计算，得出的结果再代入进行另一轮计算，如此反复循环，直到虽增加计算轮次但不再有变化为止。在这个例子中，a 与 b 的初始估值(a_1 与 b_1)和式(46)、(50)合在一起，得出 β 的首次近似值(β_1)。根据 β_1 值，自表读出或内插得出 $(x/b)_{90°}$ 值。利用这个 $(x/b)_{90°}$ 值和 R 值，得出 b 的第二次近似值(b_2)。根据式(52)，也就得到 a 的第二次近似值(a_2)。再从 a_2 与 b_2 出发进行第二轮计算。表6.3表示这种方法的一个例子。可以看到：第三轮和第四轮近似解的差别已微不足道，故不

* 原文误为式（48）——译者注。

表6.3 利用 Bashforth-Adams 表，用逐步近似法对毛细管上升问题求解。对表列数量做线性内插可得到β值。

参 数	近似次数			
	第一次	第二次	第三次	第四次
b (cm)	$\sim R=0.25$	0.288	0.295	0.295
a (cm)	$\sim\sqrt{Rh}=0.32$	$\sqrt{b_2h}=0.339$	0.344	0.344
$\beta=2(b/a)^2$	1.25	1.44	1.47	1.47
$(x/b)_{90°}=R/b_{i+1}$	0.867	0.846	0.847	—
R/a	0.78	0.736	0.727	0.728

数据来自Padday [7].

难确定表征弯月面的 β 值。对这些迭代计算要找出起始点，有时会有困难。对于毛细管上升问题，下面的估算很有用：

1. 自式(49)与(50)：

$$a_1\simeq\sqrt{Rh} \tag{53}$$

2. 将弯月面当成半球：

$$b_1\simeq R \tag{54}$$

表 6.3 中的计算所用的 a 和 b 的初值即来自这些近似表示，并且假定 $R=0.25$厘米和 $h=0.40$厘米。

我们在开始讨论时指出，我们需要知道表征弯月面形状的 β 值，以修正式(49)。我们用上述迭代法得到了所要的 β 值，同时也还得到了表征界面的 a 值。自 a 值可以直接求出表面张力。以表6.3的例子为例，$a=0.344$。假定这时 $\Delta\rho=1.00$克/厘米^3，则按照式(5)$\gamma=57.9$尔格/厘米^2。虽然刚才扼要介绍的方法说明，Bashforth 与 Adams 方程可应用于毛细管上升现象，但一些补充表（由 Sugden 汇编制成，并由 Padday [7] 做了转载）的使用，多少更为方便些。此补充表把满足 Bashforth-Adams 方程的比值 R/a 与 R/b 按对列成表。表6.3 中的 $R/a=0.73$ 和 $R/b=0.85$，它们是符合这项条件的一对点的例子。

§6.7 测定表面张力的其他方法

除了 Wilhelmy 吊片法、躺滴法和毛细管上升法之外，还有大家熟知的，并得到广泛应用的其他一些测定 γ 的方法。我们只提及其中的两个，即滴重法和 DuNouy 环法。滴重法是让液滴落在容器内，并对液滴计数。将收集到的液体总量称重，即可算出每滴的重量。假定（并不正确！）当液滴重量超过表面张力引起的向上拉力时，液滴突然脱开。液滴是在管端处形成的。若 R 代表管端半径（如果液体在管端处不铺展，采用内径，否则用外径），则自力之平衡得出

$$2\pi R\gamma \simeq w_d \tag{55}$$

w_d 是每个液滴之重量。由于多种原因，这只是个近似关系。首先，自 Bashforth 与 Adams 外形图可以清楚看到，悬滴靠近底处（即靠近管端处）变细。这就是说，表面张力产生的力是指向对称轴的，只是其垂直分量与液滴重量相对抗。其次，液滴到达不稳定点时，实际断开的只是液滴的一部分。液滴的形成过程十分复杂，其变窄部分伸长成很细的颈。此细颈之一部分形成一小滴随同主滴掉下，剩下部分则缩回到管端处。对式(55)已有现成的校正表，它考虑到对形成液滴的简单模型的这些偏离情况[7]。

DuNouy 环法和 Wilhelmy 吊片法有些类似，不同的是将一水平环，而不是垂直片拉离表面。把半径为 R 的环拉离表面所需之力，可以用天平量测出来，它与 γ 的关系可用下式表示（并不正确！）：

$$F = 2(2\pi R)\gamma \tag{56}$$

式中乘上因子 2，是因为在环的里外两边的表面皆受到拉伸之故。和滴重法一样，环拉离表面时有少量残余液体附在环上，使得式(56)不准确。对 DuNouy 环的校正因子，也有现成的表[7]。

与 Wilhelmy 吊片法、躺滴法及毛细管上升法适成对照，滴

重法与 DuNouy 法都涉及液体脱离开某类支承物。在脱离的瞬间，很快形成新的表面，此表面可能不能满足所有的平衡要求。对纯液体而言，这不成其为问题。至于溶液，表面上的浓度效应是很常见的，这可能是这些脱离方法的相当严重的缺陷。

我们讲过的测量 γ 的所有方法，显然可用于液-蒸气或者液-空气界面。原则上，它们应该也能用于液-液界面，但实际上情况要复杂得多。液-液界面与固体表面交界处，接触角为零极为少见。因此，毛细管上升，Wilhelmy 片以及DuNouy环的那些表示式可能不适用于液-液界面。滴重法或躺滴法则无此缺点。但滴重法存在着在脱离瞬间有新鲜表面形成的缺陷，对液-液界面而言，滴外形法看来是最好的方法。

在结束对表面张力测量的讨论之前，还应讲一下测定 γ 时保持高度洁净的必要性。任何精密的化学测量都要求注意这一点，但表面张力对于杂质更是异常敏感。在§6.10中我们将看到：当有表面膜存在时，仅仅一分子厚就能显著地降低高 γ 值液体的表面张力，如水与汞即是。常常可以看到，用手指尖碰一下 100 厘米^2 的水表面，就已留下足量的污物，使水之 γ 值出现10%的误差。不仅装置的每个部分均应保持清洁，实验也应在罩内或是十分干净的环境中进行，以防止来自外界的沾污。

§6.8 测量接触角

接触角与表面张力都是表征液体表面的重要参数。和 γ 一样，测量 θ 时样品必须十分干净，还要仔细控制温度。甚至这些要求都得到满足时，要测得单值的接触角也还是相当困难。

测定接触角的最简易方法，是形成并观察躺滴或悬滴，或者是躺泡或悬泡。如躺滴已拍摄成相片，从侧像图量出滴与支承物间形成的角并无困难。或者是，可利用带有测角目镜的光学装置直接测量样品，这时不用记录滴的整个外形。这个方法无需知道

$\Delta\rho$ 或 γ 值。通常，精确度在 1° 左右就足够，故测量不难完成。小量的液体通常就已够用，但要获得一合用的固体却麻烦得多。稍候，我们还要谈及固体的作用。此刻，假定固体是光滑的平面，化学上是均一的。

测量接触角的另一个方法叫做斜板法，图6.7是其图示说明。应用此法时，不断改变一光滑固体和液体表面相交时的倾角，直到液体对固体形成一水平接触为止，记下这时的角度值。和躺滴法相比，这个方法需要的液体体积大得多。

除了这些方法外，Wilhelmy 片也可以用来测定非零值接触角[见式(2)]，条件是从另外的独立实验 γ 已测知。

用于测定 θ 的那些实验方法并不特别难，但得到的结果可能相当混乱。借助于图6.8，对此情况即一目了然。图6.8所示是一斜面上的躺滴。只要看看玻璃窗上的雨滴，对这种"泪珠"形状应很熟悉。问题在于，对支承物的不同的接触点处接触角值不同。习惯上，将较大的角称作前进角 θ_a，把较小的角叫作后退角 θ_r。前进角与后退角可以相差很大。沾污之存在肯定是这种效应的原因之一，但绝不是唯一的原因。因此，即便是仔细纯化过的物质，前进角和后退角都应该测量。

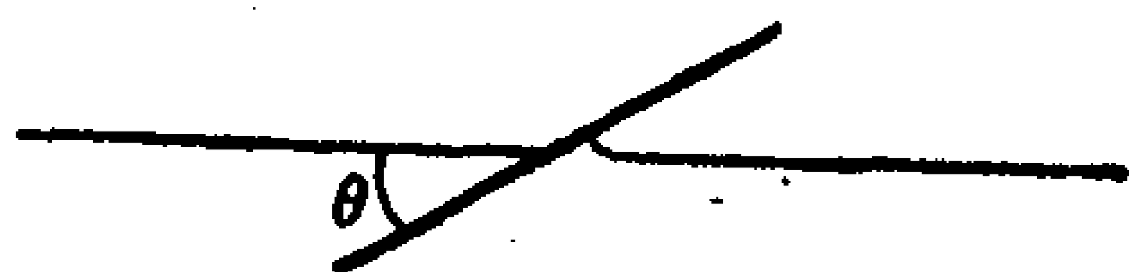


图6.7 斜板法测量接触角

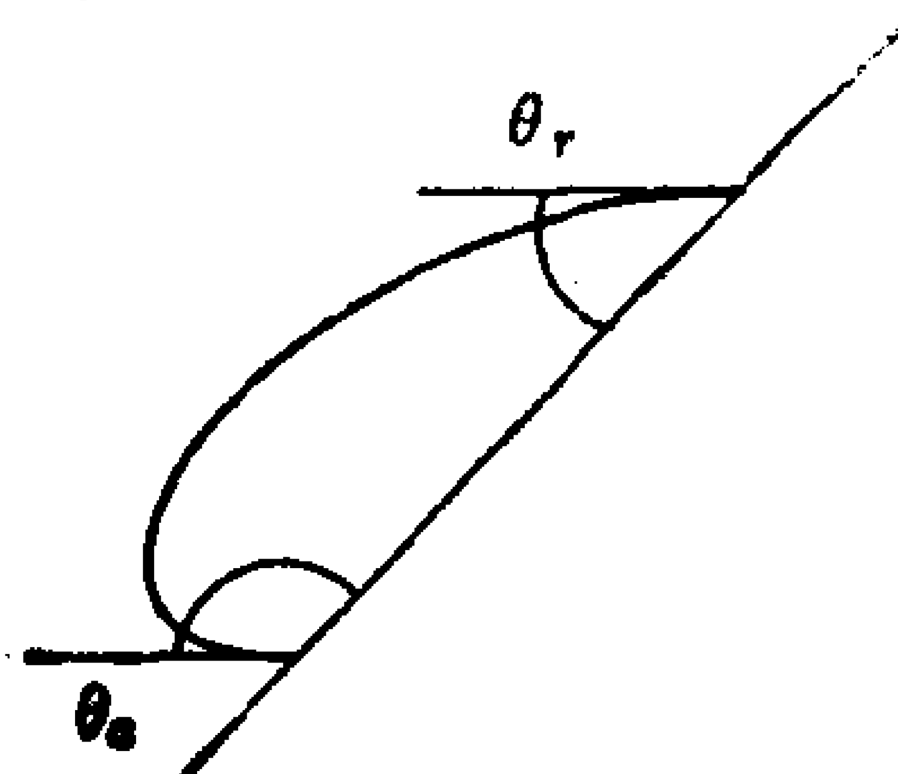


图6.8 斜面上的一躺滴，说明前进与后退接触角（引自 Johnson and Dettree[5]）。

这里介绍的方法全是易于实施的，故 θ_a 与 θ_r 都可以观测到。对躺滴而言，用注射器或滴管将液滴滴在固体表面上时，观察到的是前进角。从液滴吸走一些液体时，得到的是后退角。在这些操作中，应小心避免振动。采用斜板法测定接触角时，倘若

将板自液体中拉出（露出），则得到 θ_r 值；若将板插进液体（浸入），则得到 θ_a。同样，用 Wilhemy 法也可以得到这两种 θ 值，这要看液体是和片初次接触（θ_a），抑或液体从片上流走（θ_r）而定。

当接触角不等于零时，从 Wilhelmy 吊片法可得出一个非常有趣的例子，说明前进接触角与后退接触角不一样。设将 Wilhelmy 片浸至水平液面之下，如图6.2(b)所示。这时式(2)表示的弯月面重量将减少 w'，它是作用于浸片上的浮力。此浮力显然和浸入深度 d 成正比。于是，我们写成

$$w = 2\gamma(l+t)\cos\theta - w' = 2\gamma(l+t)\cos\theta - kd \qquad (57)$$

式中，k 是适当的比例常数。此式表明，将弯月面的表观重量 w 对浸入深度作图应得一直线，其截距与 $\cos\theta$ 成正比。假如有一个单一的 θ 值对浸入和露出这两步都是适用的，则得出图6.9(a)所示的直线。由于 θ_a 和 θ_r 有区别，代之而得的是图6.9(b)中那样的曲线。当重复浸入-露出这一循环时，得到一个滞后环，它和磁化-退磁循环中观察到的类似的环一样，也是可以重复出现的。相差值 $\theta_a - \theta_r$ 叫作接触角的滞后效应。

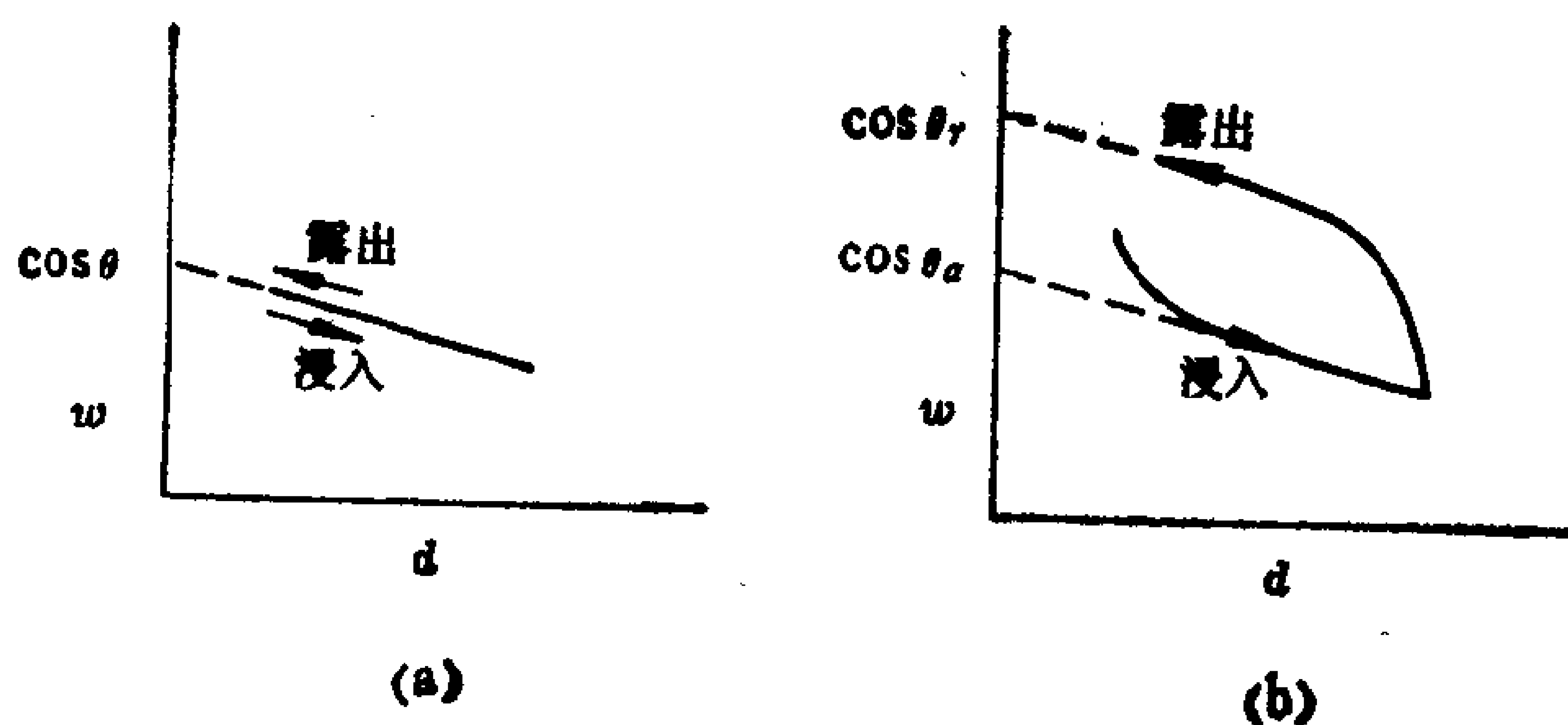


图6.9 Wilhelmy 片实验中以弯月面重量对片之浸入深度作图
(a) 前进角与后退角相等；(b) 前进角大于后退角。

出现滞后作用的一般要求，是存在着许多亚稳态。这些亚稳

态的能量彼此略有差别，并且被小的能垒所隔开。图6.10是对此种情况的示意说明。平衡接触角对应于自由能最小值。但是，体系可以被“冻结”在能量高一点的亚稳态上，因为体系缺乏足够的能量来克服使其离开平衡的能垒。一项很有意思的实验观察是：表面受振动时，θ的前进值和后退值会聚成相同的数值。推测起来，由于振动而传给液体的机械能帮助它越过能垒而达到平衡。在这种意义上，和沒有振动的条件相比，最大振动看来反倒是测量θ的理想条件，但“振动”这个参数很难控制到得以重现，所以这种设想在实际上帮助极少。

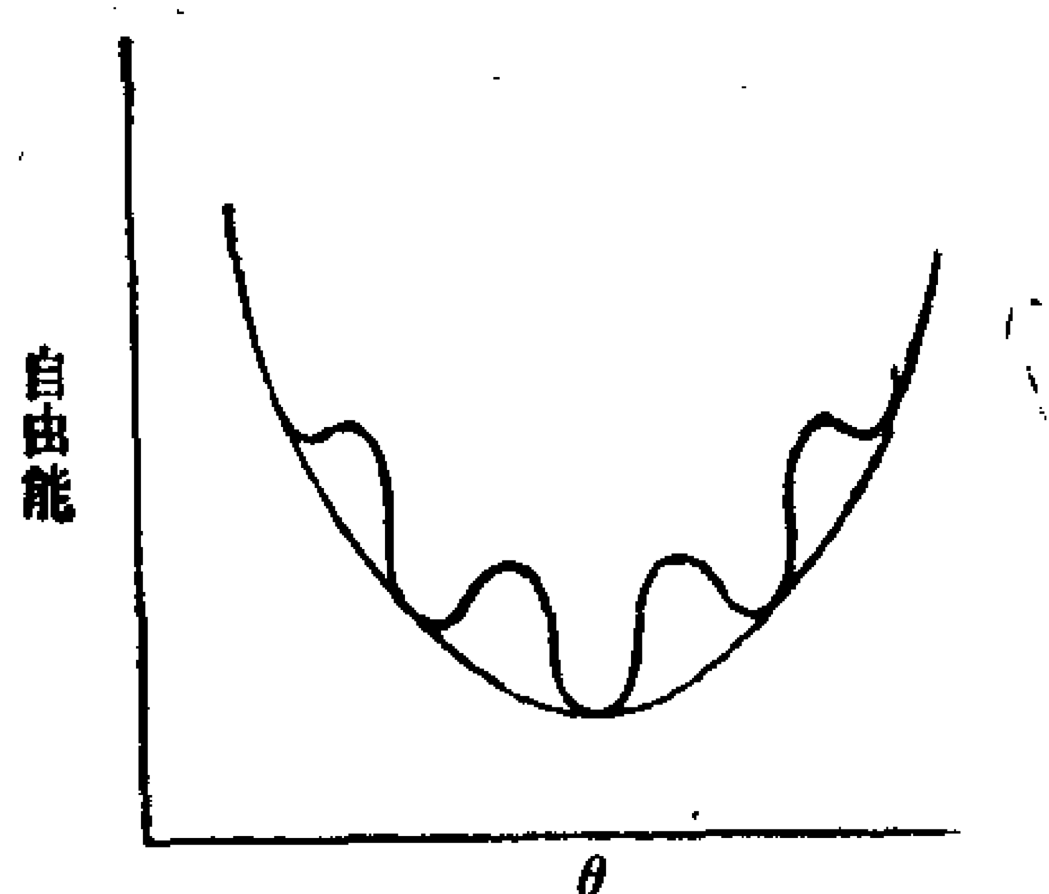


图6.10　与不同的接触角相对应的亚稳态的能量示意图

现在我们来简要考虑这些亚稳态的起源。撇开杂质的影响不谈，亚稳态一般是由固体表面的粗糙性、或是其化学不均匀性引起的，或者二者都是起因。当然，一个经过仔细制备的实验室样品，在制作与清洗时都是尽可能设法消除肉眼能看得见的粗糙度和化学不均匀性。我们所指的是未能被消除的微不均一性。在眞实表面上，它们的大小与分布呈无规花样。

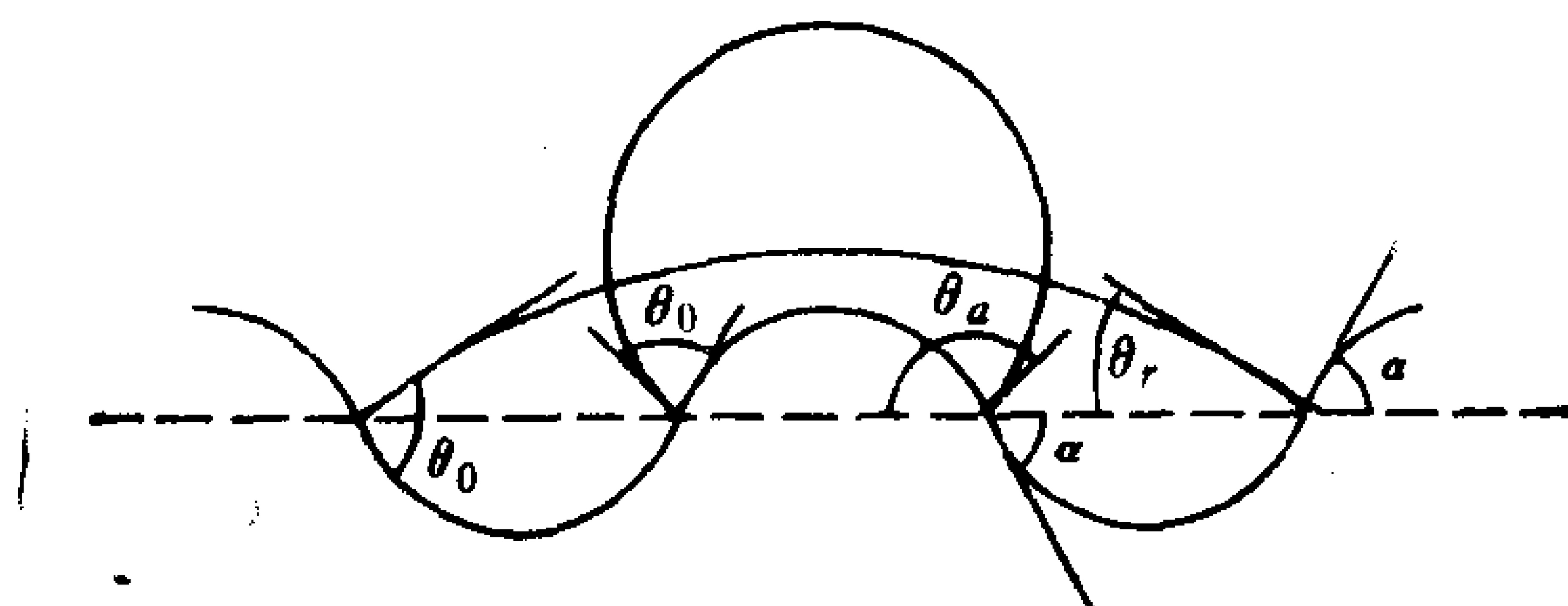


图6.11　在具有一组同心凹槽的表面上一静止躺滴的截面图。对于图中所示的两种外形图，接触角虽在宏观上不同，但在微观上是相同的（引自Johnson and Dettree[5]）。

假定躺滴所处的表面具有一组同心凹槽，对于接触角滞后作用来说，这就得到一个很能说明问题的模型。图6.11代表在这样一个表面上，两个不同液滴的外形图。在这两个外形图中，液-蒸气界面与固体间的接触角都是同一个数值θ_0。可是，相对于水平面而言，观察到的则是两个出入很大的表观接触角。此模型中，这两种极端情形即代表θ_a和θ_r。

图6.11中两种液滴构型的表面积不同，其重心高度也不同。因此，它们的能量不同。从一种构型变为另一种构型牵涉到液滴形状之变形，这就是两种构型之间存在能垒的原因。这样，这种模型定性地说明了图6.10中表示的、滞后现象所要求的亚稳态的性质。按照这个模型，当一个三相界面落入过渡态，缺乏足够的能量来克服能垒以进入更低的能态时，将出现接触角滞后现象。图6.8中的泪珠外形所对应的情况是：滴的一边是一种构型，而另一边属于第二种构型。

这一模型也适用于化学不均匀性引起的滞后现象。不过，这一次假定表面是光滑的，但它具有化学组成不同、因而θ也不同的同心环。实际的不均匀性可以起因于在表面上富集的杂质、晶体缺陷，或者是由于不同的晶面性质不同而引起的。这样一些不均匀性在真实表面上的分布，显然要比模型考虑的更为复杂。但无论如何，这种模型可以解释滞后作用的质的特征。Johnson与Dettree[5]对这类模型实验介绍了更多的细节。

一般说来，表面是既粗糙不平又不均匀。通常，不均匀性是滞后现象的主要原因，除非是表面相当粗糙。例如，典型的金属加工带来的凹凸不平对θ的影响极小。总起来说，看来只有光滑、均匀的表面才能指望有单一的θ值，而这样的表面——至少对固体是如此——往往更接近于是个理想表面，而不是实际能达到的表面。于是，实验测得的接触角应当视作是该表面的某种平均值。事实上，常常取θ_a与θ_r的平均值作为计算时用的θ值。

§ 6.9 Kelvin 公式

在§6.4中我们已看到，一弯曲界面两侧的压强是怎样影响活动表面的形状的。此压差的另一个极为重要的结果，是它对曲面物质的自由能有影响。为了求算此种自由能效应，让我们来考虑把液体分子从有很大的水平表面的大块相，迁移到半径 r 的球形小滴上的过程。

按照式(33)，平面的两边沒有压差，压强也就是通常的蒸气压 p_0。可是球形表面之两侧存在着式(31)规定的压差。因此，对于球面处的液-蒸气平衡而言，液体与蒸气应具有相同的压强 $p_0+\Delta p$*。假定液体是不可压缩的，蒸气是理想的，则压强自 p_0 增至 $p_0+\Delta p$** 过程中的 ΔG 为：

1. 对液体而言：

$$\Delta G=\int_{p_0}^{p_0+\Delta P}V_L dp=V_L\Delta P=\frac{2V_L\gamma}{r} \qquad (58)^{***}$$

式中，V_L 是液体的摩尔体积。

2. 对蒸气而言：

$$\Delta G=RT\ln\frac{p_0+\Delta p}{p_0}=RT\ln\frac{p}{p_0} \qquad (59)$$

当液体与蒸气处于平衡时，这两个 ΔG 值相等：

$$RT\ln\frac{p}{p_0}=\frac{2V_L\gamma}{r}=\frac{2M\gamma}{\rho r} \qquad (60)$$

---

* 此种说法不妥。应该是在液-蒸气平衡时，两相中的化学势相同——译者注。

** 读者应注意，液体的压强增量 $\Delta P=2\gamma/r$，而蒸气相的蒸气压增量 Δp 应满足：$RT\ln\left(1+\frac{\Delta p}{p_0}\right)=\frac{2V_L\gamma}{r}$，二者不同——译者注。

*** 原文对液体的压强增量（ΔP）与蒸气压增量（Δp）在符号上未加以区别，易于混淆——译者注。

因为摩尔体积等于 M/ρ，M 和 ρ 分别是液体的分子量与密度。式(60)的两种形式中的任何一种都称作 Kelvin公式。Kelvin公式使我们能够求出球面上面的实际压强，而不象 Laplace 公式那样，只是给出界面两边的压差。20℃时水的表面张力是72.8尔格/厘米²，由此可见比值 p/p_0 为

$$\frac{p}{p_0}=\exp\left[\frac{(2)(18.0)(72.8)}{(0.998)(8.31\times10^7)(293)r}\right]=\exp\frac{1.08\times10^{-7}}{r} \quad (61)$$

即液滴半径为 10^{-4}，10^{-5}，10^{-6} 和 10^{-7} 厘米时，p/p_0 分别是1.0011，1.0184，1.1139和2.9404。因此，小滴的蒸气压可以比平表面的蒸气压高出很多。对于很小的液滴，平常用的 γ 值能否用在很小的分子集团上，还是个问题。

还可以提及的是，Kelvin 公式对液体中的气泡也是适用的。在这种情形下，由于表面曲率的缘故，气泡内的蒸气压来得低。

Kelvin 公式亦可用于固体在液体中的平衡溶解度。这时式(60)中的比值 p/p_0 改为 a/a_0，a_0 是与平表面处于平衡的溶解了的溶质的活度，a 是与球形表面处于平衡的相应量。对通式为 M_mX_n 的离子型化合物而言，其稀溶液的活度与体积摩尔溶度 S 间的关系是：

$$a=(mS)^m(nS)^n \quad (62)$$

因此，对于固体球粒

$$\frac{2M\gamma}{\rho r}=RT\ln\frac{a}{a_0}=(m+n)RT\ln\frac{S}{S_0} \quad (63)$$

式中，S 和 S_0 分别是球形质点与平面质点的溶度。原则上，式(63)提供了一项有热力学根据的测定 γ_{SL} 的方法。例如，利用这一方法得到 $SrSO_4$-水表面的 γ_{SL} 值为 85 尔格/厘米²，NaCl-乙醇表面的 γ_{SL} 为171尔格/厘米²。

虽然小质点溶解度的增加无疑是一项实际存在的效应，但要作为测定 γ_{SL} 的手段定量地加以利用，还充满着种种困难：

1. 小质点与大颗粒的溶度相差多半在10%以下。由于相界面始终存在，首先遇到的多半是低溶度，所以精确测定溶度的实验值会有些困难。
2. 即便样品仔细经过分级，固体质点也不大可能是大小均一的球。相反，它们可以是形状不规则和多分散，不过颗粒大小分布也许是窄的。最细的粒子对溶度的影响最大，但是这些细小粒子最难测量。
3. 质点上一些尖点或凸出部分的曲率半径对不规则质点溶度的影响，比起质点本身的等效半径的效应还要大。

Kelvin 公式可以帮助解释各类过饱和现象。所有这些现象——过冷蒸气、过饱和溶液、过冷熔体——都牵涉到相分离的发生。在所有情况下，困难之处是新相的生核作用。对于利用种晶以及外加种核可以有效地触发第二相的生成，化学工作者都是很熟悉的。

Kelvin 公式指出，当 r 向零减小时，比值 S/S_0 或 p/p_0 迅速增大。将式(63)原封不动地(这样做是不对的！)一直用到 $r=0$，意味着过饱和度为无限大，使得新相之出现成为不可能。式(60)是基于两相都已存在这样一点而推导得出的。为了弄清楚新相的出现，我们必须考虑在相分离的临界点处，在分子水平上发生了些什么。例如，高纯度的蒸气在所讨论的温度下，即使其压强超过液体的正常蒸气压，它可以依然是个气体。相对于生成平表面的液相而言，处于这样一点的蒸气态在热力学上是不稳定的。不论蒸气具有什么样的稳定性，它属于动力学稳定性，其起因是需要很高的活化能才能开始生成第二相。在分子水平上对发生的过程有个粗略的动力学图象，也许是有益的。

虽然过饱和蒸气仍然是气体，但确实是个很不理想的气体。分子团不断地在生成，也不断地在解体，此即新相的胎核。这些分子团中间有些是二聚体，有些是三聚体，更概括地讲，是 n 聚体，并且各有其特征半径 r_n。n 聚体的生成速率可简略推导如

下。速率定律包含一个频率因子和个一个 Boltzmann 因子。Boltzmann 因子中的能量项可按式(58)加以估算，并取 V_L值为$\frac{4}{3}\pi r_n^3$。频率因子中包含因碰撞而连上其他分子的概率。也就是说，它取决于团的表面积($4\pi r_n^2$)和与壁的碰撞频率，后者可自分子运动论得出。因此，速率定律可以近似表示为：

$$\text{速率} \simeq Z(4\pi r_n^2)\exp\left(-\frac{2\gamma}{r_n}\frac{4\pi r_n^3}{3kT}\right) = c_1 p r_n^2 \exp(-c_2 r_n^3) \quad (64)$$

式中，Z是碰撞频率。鉴于Z无疑是随p而增大的，在式(64)右边的第二式中把压强因子提了出来，c_1与c_2则是常数。

式(64)有两个地方很说明问题。首先，我们可以看到：指数项前面的系数随着r_n增大而变大，而指数项却随之变小。这意味着有一临界半径，速率定律表明它的生成速率为最大。具有此临界半径的分子团可以和一般化学反应中的反应中间物或过渡态相类比。分子团中，凡能克服和这种临界尺寸相关连的能垒者，就能够进一步长大，并导致新相的出现。小一些的分子团则发生解体。此外，式(64)还指出：随着压强的增加，团的生长速率也增大。所有的分子团，包括临界尺寸的团在内，压强越高，生成得越快。

前面的讨论提示：在不断增加过饱和度的过程中，最终将到达一点，这时液化过程不仅在热力学上，而且在动力学上也是有利的。大家一定记得，体系的起始态是个不稳定态，更确切说是个亚稳态。液化作用一旦开始，压强即下降，直到半径-压强间的关系满足式(60)为止。

关于相生成的动力学，已经做了大量的工作。这里所做的论述，只是想提出进行更为详细的处理时应遵循的方向。成核作用的许多方面对于胶体与表面化学都极为重要。第五章叙述的单分散胶体的形成，是靠小心控制固相的生成。例如，就单分散硫溶胶来说，$S_2O_3^{2-}$的分解(§5.14)缓慢地进行，以达到相当高的饱

和度（溶液必须不含有外来核心）。最终，生成超过临界尺寸的硫原子团，它成为沉淀作用的核心，并继续长大，直到过饱和度消失为止。过了这一点后，生成的任何硫将沉积在上述硫质点上，不再生成新的一“批”核。靠这样的凝聚过程生成比较单分散的胶体取决于一点：当生成胶体时，过饱和作用从而也是成核作用，只出现一次。如果结晶速率太慢，那末就会到达过饱和和成核作用的第二阶段，得到的将是多分散胶体。

当然，成核作用也可以靠播种或外加现成核心来完成。§5.13中叙述的单分散金溶胶，是用这种方法制备的。对于采用AgI晶体或者其他物质作为播云的核心，亦已广泛地进行了研究。考虑到可能用于改变气候，故此项工作是很有意义的。

§6.10 Young方程

前面几节介绍了许多重要而又彼此有关的概念，其中包括表面张力与表面自由能的等价性，这些概念对液体和固体的适用性，以及接触角的概念等。现在把所有这些概念合在一起，以讨论图6.12示意表示的物理状况。设将一液滴置于一个完全光滑的固体表面上，并且固液这两个相和周围的蒸气相处于平衡。把表面张力看成是沿着滴之周边作用的力，则我们可以立即写出表示力之平衡的方程：

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \tag{65}$$

此项结果是由Thomas Young于1805年定性地提出的，通常称为Young方程。

Young方程是个似属合理，并得到广泛应用的结果，但是，其外表简单是很靠不住的。其中有两项涉及到固相和其他相之间的界面，无法单独测量之，所以方程是否已为实验所证实，尚处在争论之中，尽管已经做了各种各样的实验朝此目标努力。

对Young方程也有许多反对意见。这些异议可分成两类：一是认为实验体系和推导时的假设不相符合；二是对固体是处于热力学平衡的假设提出批评。对于这两类反对意见，我们将分开进行讨论。

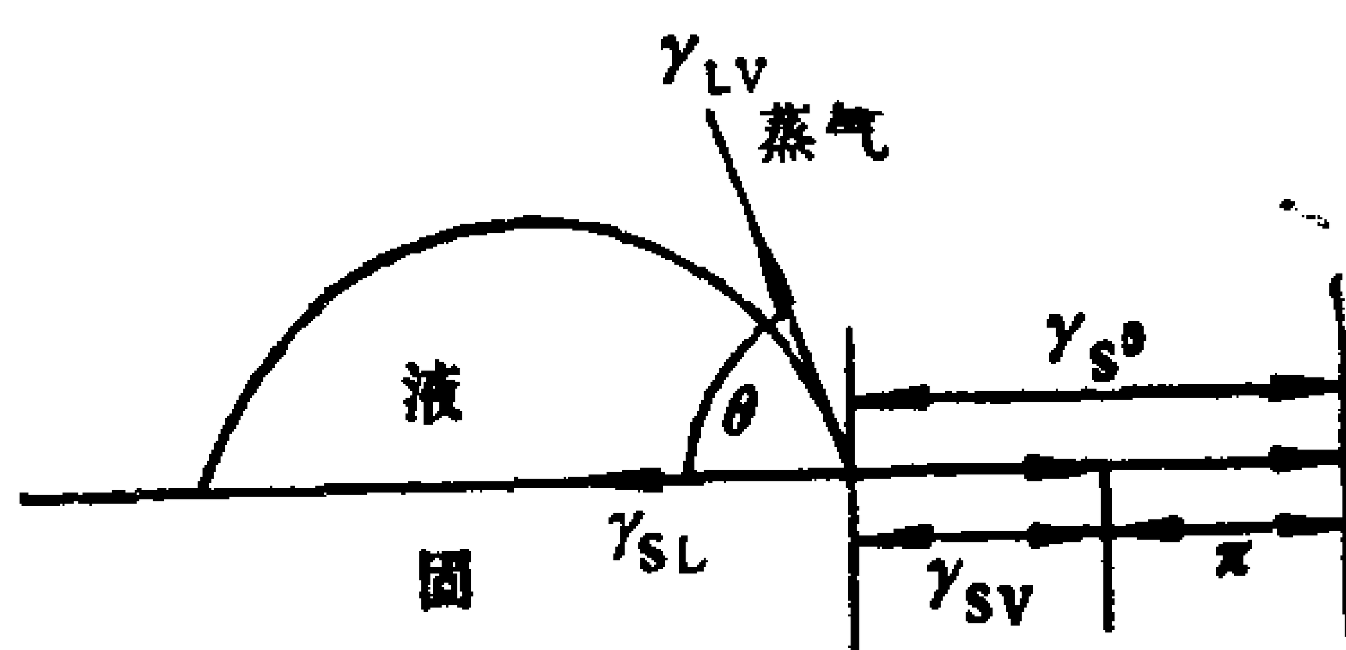


图6.12 推导 Young 方程所需要的几个界面张力成分。

实际的固体表面和推导时用的理想固体表面，可以出入很大。正如我们在§6.8中见到的，真实的固体表面往往是凹凸不平，甚至在化学上是不均一的。原则上，采用经验校正项的形式，可以把这两点包括在 Young 方程中。例如，若表面粗糙不平，则习惯上的做法是引入校正因子 r 作为 $\cos\theta$ 的加权因子，并且 $r>1$。此项修正的推理如下：式(65)中因子 $\cos\theta$ 表示将 γ_{LV} 在固体表面上投影。若固体表面粗糙不平，则投影时所"遮盖"的面积比光滑表面情形下来得大。粗糙度因子可以量度这种效应。把粗糙度的经验校正因子包括进去后，Young 方程写成

$$r\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad (66)$$

表面也可以是化学上不均匀的。为简单起见。假定表面分为化学类型 1 和 2 两种，所占分数分别和 f_1 与 f_2，则我们可以写成

$$\gamma_{LV}\cos\theta = f_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + f_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L}) \qquad (67)$$

并且 $f_1 + f_2 = 1$。

对实际表面而言，粗糙和化学不均匀性都可以存在。在这种情况下，式(66)和(67)规定的校正因子就都存在。如此修改后的 Young 方程虽然可以用于非理想表面，但引入了一些难以独立测定的附加项。因此，式(65)是否成立，依然是个问号。

反对 Young 方程的更为根本的理由，集中在表面是否处于

眞正的热力学平衡态这一点上。简单地说，可以认为液体表面对固体表面施加一垂直力 $\gamma_{LV}\sin\theta$。在易于变形的固体上，在液滴的周边上产生一隆脊；在硬的固体上，应力尚不足以引起表面变形。此即反对意见之实质。假设处于此应力下的表面和不受应力的理想化表面在热力学上是相同的，这对吗？显然，只有当 $\theta=0$ 时，这个讨厌的应力分量才不存在，但这时液体自由地在表面上舖展，因而躺滴概念变得毫无意义了。

有人提出下面的论点来回答刚才的问题，所根据的事实是出现在 Young 方程中的是差值 $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$。这二项关系到同一个固体，因此眞正在被测量的只是表面上的局部差值，其中的一个相邻相是液体，另一个则是蒸气。按照这一观点，固体的非平衡态幷不重要，因为两个界面涉及的是同一个固体。

关于 Young 方程的这一理论缺陷，另一个解决途径是从方程中完全消去差值 $\gamma_{SV}-\gamma_{SL}$，采用某个等效量代替之，从而可以不再纠缠在固体表面张力概念上。固体浸于液体中时有小量热释出（数量级为10—10^2尔格/厘米^2），这是一项实验事实。不难证明，如果 Young 方程成立，固体在液体中的浸湿热和 γ_{LV}、θ，以及 γ_{LV}、θ 随温度的变化应是什么关系。这样，可以避开有关固体 γ 的那些模糊不清的问题，而对式(65)进行检验。可是，我们已经讲过，由于表面粗糙性或不均匀性造成的困难，θ 的测量也很复杂，所以这个方法遭到的批评和试图直接验证 Young 方程所遇到的是一模一样的。

总之，尽管 Young 方程自从十九世纪初就已存在，但至今仍处于爭论之中。读者将会懂得，任何关系式能如此长期存在，而又得不到确定的实验证明，就会成为许多研究的中心。因此，在表面化学的文献里，会常常遇到这个关系式。

在结束本节之前，值得化些时间考察下 Young 方程的另外一个方面。假定我们不写成式(65)而是写成（幷不正确）

$$\gamma_{LV}\cos\theta=\gamma_S^0-\gamma_{SL} \tag{68}$$

式中，γ_S^0 是固体与自己蒸气间界面的表面能。γ_{SV} 是指固体和液体组分的气态间界面的表面能。虽然我们现在还没有确实的根据把 γ_{SV} 与 γ_S^0 区别开来，但我们不妨设想二者可以是不同的。

我们来考虑，在经过抽真空排气的非挥发性固体样品中加进一挥发性液体的蒸气，会发生什么情况？经验表明，此蒸气将吸附在固体表面上，吸附量取决于气体压强、温度、固体本性，以及蒸气的本性。气体吸附将在第八章中详细讨论。由于溶质自溶液的吸附作用，溶液与另一相之间的界面和溶液改为纯溶剂时的相应界面是有区别的，而气体吸附与观察到的此种现象是紧密相关的。自溶液的吸附将在第七章中讨论。

此刻，我们可以预先引用七、八两章的一项结果，即吸附总是导致 γ 值下降。因此，在这里我们写成

$$\gamma_S^0 \geqslant \gamma_{SV} \tag{69}$$

我们用符号 π_e 表示二者之差，即

$$\gamma_S^0 - \gamma_{SV} = \pi_e \tag{70}$$

并将这个量称作平衡膜压强。此名称中“平衡”二字明确地表示，吸附分子和大块液体的躺滴处于平衡之中。在界面上的吸附分子可以认为是相互排斥的或是相互弹开的，从而解除了表面中的一部分张力。根据这一解释，把因吸附而引起的 γ 之下降，π_e，叫做“压强”是切合实际的。注意 π_e 是个二维压强，它是吸附分子施加在单位长度周边上的力（每厘米上的达因数）的量度。在下一章，我们对这个量还将做更多的讨论。

根据这些想法，对式(68)为何是错的并如何改正之也就清楚了。式(68)描述的状态不会是平衡情况，应根据式（70）加以改正，从而得出 Young 方程：

$$\gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_S^0 - \pi - \gamma_{SL} \tag{71}$$

图6.12通过躺滴来说明 γ_S^0、γ_{SV} 和 π_e 之间的关系。从图可以想到，在平衡和非平衡情况下滴的外形也许很不一样，这要看 π_e 的数值而定。

有一些概念可以帮助我们预测 π_e 值的范围:

1. 自发地发生的过程，其特点是 ΔG 为负值。
2. 表面张力是表面额外的自由能；所以，γ 随吸附而下降和吸附自发地发生是一致的。
3. 从吸附使表面的自由能下降的观点来看，原来具有较高自由能的表面降低幅度最大。
4. 一般认为表面能数值在 100 尔格/厘米^{2}附近，是"高能"表面与"低能"表面的分界值。对于低能表面，吸附可略去不计，所以在这些情况下 π_e 值取为零。至于高能表面，$\pi_e>0$。

§6.11 粘附与内聚

这一节我们将考察两个过程——粘附与内聚，最终是要在分子水平上了解表面张力的起源。图6.13是对这两个过程的示意说明。在图的（a）与（b）部分，画出了单位横截面的液柱。当然，每个液柱是体积为无限的液体中的一个体积元。现在通过某个假想的过程，每个液柱被分开成为两部分。我们想要考察粘附与内聚这两个过程各自的 ΔG 值。

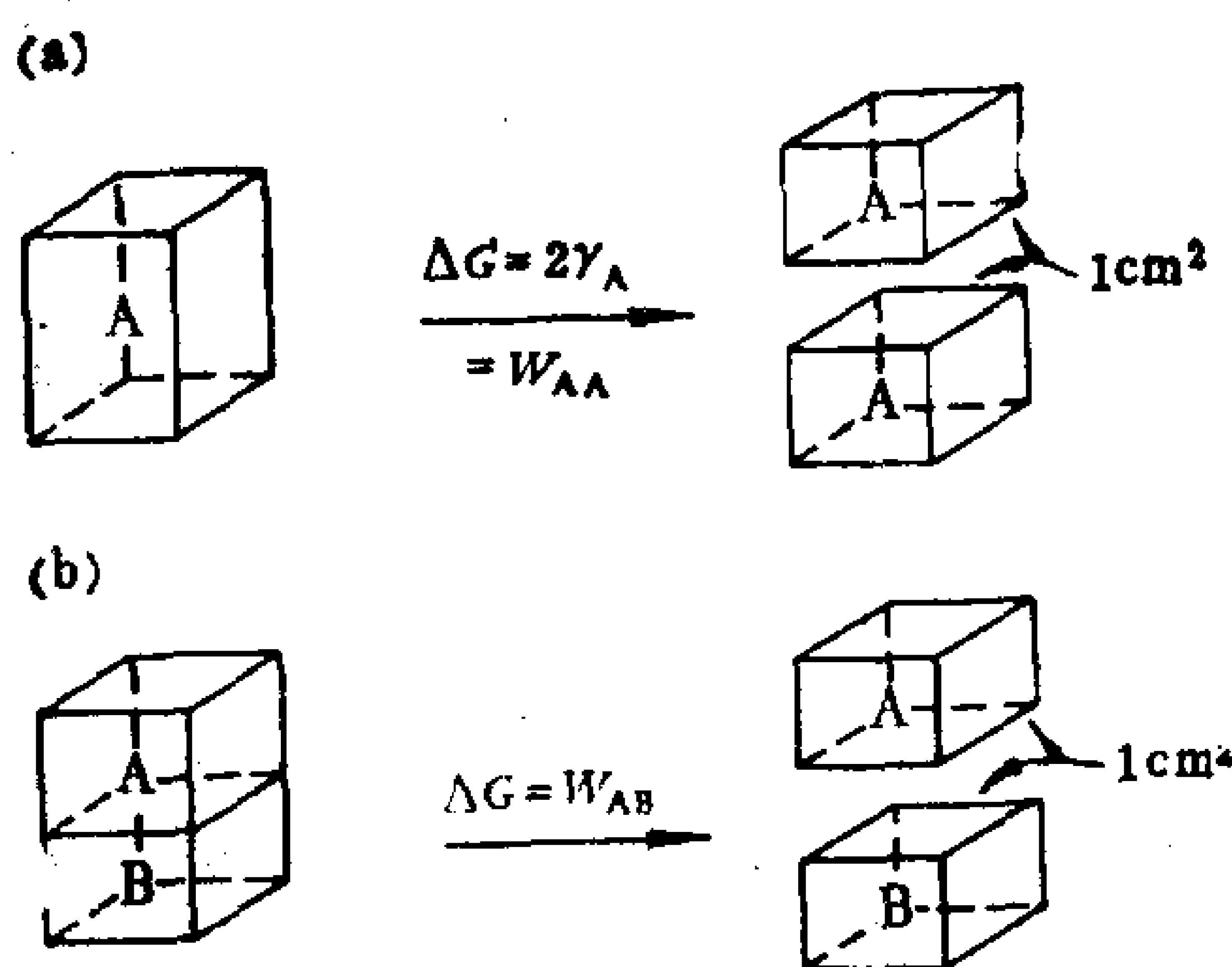


图 6.13 内聚与粘附过程的示意说明
(a) ΔG等于内聚功；(b) ΔG等于粘附功。

在图6.13(a)中——此图适用于纯液体——此过程在于产生两个新界面，各为单位横截面。于是，对于此分开过程而言

$$\Delta G = 2\gamma_A = W_{AA} \tag{72}$$

W_{AA} 这个量称做内聚功，因为它等于把液柱A拉开所需之功。它是这两部分的分子间吸引的量度。过一会我们将回过来讨论内聚功，把它看成是范德华力的量度。

现在我们来考察图6.13(b)所示不相混溶的两层分开时的 ΔG 值。这个过程的终态与始态自由能的相差值为

$$\Delta G = W_{AB} = \gamma_{终态} - \gamma_{始态} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \tag{73}$$

这个量叫作粘附功，是对两个不同相之间吸引的量度。

按式（73）类推，一固相与一液相间的粘附功可定义为：

$$W_{SL} = \gamma_S{}^0 + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \tag{74}$$

利用式（70），可以消去此式中的$\gamma_S{}^0$，得到

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \pi_e + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \tag{75}$$

最后，Young方程可以用来消去差值 $\gamma_{SV} - \gamma_{SL}$:

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) + \pi_e \tag{76}$$

我们在前面已经指出，$\pi_e \geqslant 0$，当吸附不存在时等号成立。高能表面可束缚住足量的吸附分子，使得 π_e 很显著。另一方面，对于低能表面的固体，π_e 可忽略不计。金属、金属氧化物、金属硫化物、其他无机盐、二氧化硅和玻璃都是高能表面的例子。大多数固体有机物，包括有机高聚物在内，是低能表面。由于低能表面的 $\pi_e = 0$，其情形简单，故常常选用低能表面作为基础研究的模型体系。

当 θ 取极值0°和180°，即 $\cos\theta$分别为1和－1时，将式（76）用于低能表面，可以提供有用的结果。$\theta = 0°$时，$W_{SL} = 2\gamma_{LV} = W_{AA}$，固-液的粘附功和液体的内聚功相等。这时，固-固分子间，液-液分子间和固-液分子间的相互作用皆是等同的。在另一种极端情形下，即$\theta = 180°$时，$W_{SL} = 0$。这时躺滴完全和固体相切，固-液两相间沒有相互作用。

两物质的粘附功与内聚功之差定义为另一个量，叫做B在A上的铺展系数，$S_{B/A}$：

$$S_{B/A}=W_{AB}-W_{BB} \tag{77}$$

若$W_{AB}>W_{BB}$，则A-B的相互作用很强，足以使B润湿A，此即正的铺展系数之含义。反之，若$W_{BB}>W_{AB}$，则不发生润湿，因为A与B间的吸引尚不足以补偿为克服两个B分子间的吸引所需之功。因此，负的铺展系数意味着B在A上不铺展。

对于B在A上的铺展系数*，在几何学上可说明如下。将式（72）与（73）代入（77），得到

$$S_{B/A}=\gamma_A-\gamma_B-\gamma_{AB}=\gamma_A-(\gamma_B+\gamma_{AB}) \tag{78}$$

虽然不能把这几个力投影在共同的平面上，但很明显，铺展系数衡量两种力的差值，一种力趋向于使滴之周边扩大（γ_A），另一种力则倾向于使之缩小($\gamma_B+\gamma_{AB}$)。我们再一次看到，S的正值和负值对应的情况是B液体在A表面上自由铺展（S为正值），或者B液体不润湿A表面（S为负值）。

§6.12 表面张力的色散成分

在整个这一章中，至今我们几乎只是从现象学的观点来论述表面张力。但是，对化学工作者来说，从分子观点进行说明，较之单纯描述现象往往更富有启发性。凝聚相中的相互作用涉及到许多分子，基于单个分子行为的累加作出严格的推导是极其困难的。我们并不想对在表面张力上朝此方向做的努力进行评述，而是采用半经验的方法把表面张力的某一成分，即所谓色散成分隔离出来，并从分子观点加以讨论。这样做时，我们略去了许多特殊的分子间相互作用（正是这些特种相互作用决定了各种物质具有独特的性质），而是把注意力集中在一切分子间都存在的那一

*原文误为A在B上的铺展系数——译者注。

类相互作用上。在第十章讨论胶体稳定性时，γ 的色散成分将再度出现。

构成凝聚相的分子之间，无疑是沒有固定距离的。尽管如此，在液体和固体中，平衡间距是一个有意义的量。分子中心之间的平衡间距 R^0，位于象图6.14中所示的那种能量-相隔距离曲线图上的极小值处。定性地讲，我们可以把这样一根曲线看成是几个贡献项的合成结果。为简单起见，我们只限于考虑三个组成项。间距小时，曲线的很陡部分代表分子间的排斥。这种起源于

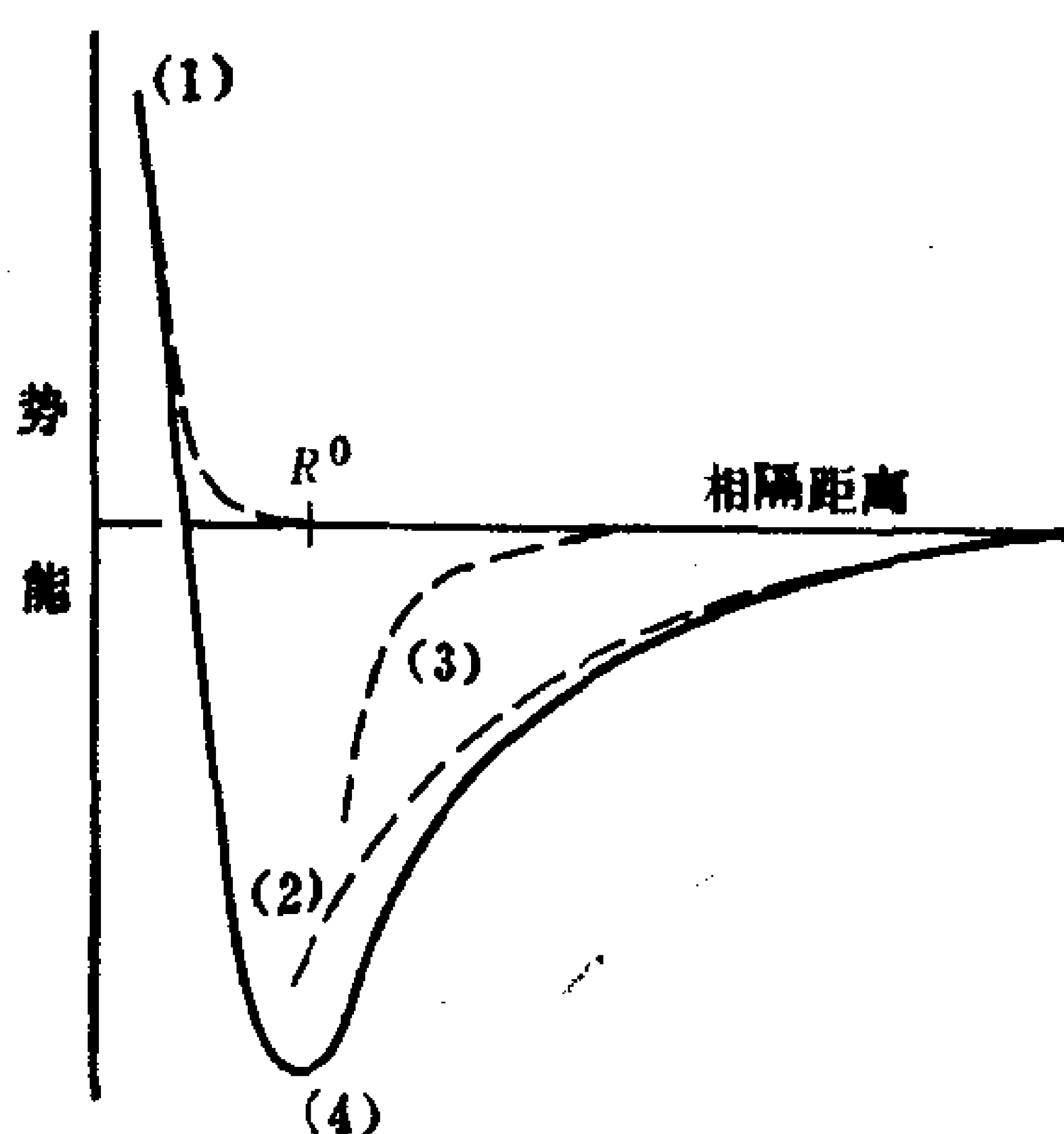


图6.14 相互作用能量与分子间相隔距离的关系曲线（示意图）。曲线1—排斥；曲线2—吸引的色散成分；曲线3—特种相互作用；曲线4—曲线1＋2＋3的合成结果。

相邻分子电子云的的重叠的排斥作用，随间距增加而迅速下降。图6.14中曲线1代表这种排斥作用。在图中，相互作用能量为正值对应于排斥作用，负值则代表吸引。间距再大些时，有两种吸引成分表现出来。我们首先来考虑色散力对吸引的贡献。色散力是范德华力的主要成分之一。

此刻必须认识到：由于每个原子或分子中涨落着的电荷密度，在一对原子或分子中诱导产生的偶极矩间的相互作用产生色

散力。有三项结果引起我们的兴趣；（a）色散力总是存在的；（b）色散力总是相吸的；（c）和许多其他类型的分子相互作用相比，色散力的作用距离相对地要远些。图6.14中曲线2代表色散力引起的分子间吸引随距离的变化。在第十章我们将进一步定量地讨论色散力。

不论所讨论的分子的具体化学特性如何，排斥以及吸引的色散成分总都是存在的。图6.14中的曲线3也是代表吸引的一种成分。其曲率有意画得比色散曲线更为明显，为的是强调指出曲线3是和某种特殊的，因而是高度定位的相互作用相关连的，例如氢键、金属键即是。我们对这一成分将不再进一步加以鉴别，只是标明为“特种相互作用”。就其本性来说，此“特殊”成分只是在它适用的相内起作用。另一方面，色散成分可以超越相界面起作用。此种性质上的差异，是特殊的和非特殊的相互作用固有的区别。将两条吸引曲线与一条排斥曲线合在一起，得到的合成结果是曲线4。这一总相互作用曲线上极小值的位置，代表物质中分子间的平衡间距 R^0。

其次，我们把这些概念应用到两种不同处境下的 A 分子上：一是分子处于体相内部，另一是处于两相界面附近。

处于体相内部的分子，在四周各个方向上被相同的 A 分子环境包围着。分子发生移动时，使得它和某些相邻分子的距离增大，但和其他相邻分子间距会自动地缩小，所以对曲线4上的平衡间距出现大的偏离是不大可能的。

对处于凝聚相与气相间界面上的分子而言，其四周环境很不对称。向体相移动，因 A 分子的排除体积而受到阻碍。离开体相的运动虽不会遇到这种阻力，可是凝聚相中分子间占优势的吸引总起来说反对 A 分子逃离凝聚相。由于这一点，表面上分子间的平衡距离将比内部分子的来得大。将分子迁至表面上时，分子间距离被“拉长”了。物质界面中的收缩力也就是企图使分子回到其体相间距的回复力。从能量观点，体相的与表面的最小间

距的能量之差，等于将一个分子自内部移至表面上所需之功。

其次，我们来考虑第二个凝聚相B和参考相A相毗连的情形。这时，凝聚相B中分子对界面上A分子吸引的色散成分是有待考虑的新因素。这种A-B间吸引部分地克服了A-A间吸引，而后者是阻碍A分子移至表面的。结果，将一个A分子迁至与气体毗连的界面上和迁至与另一个凝聚相毗连的界面上，所必须化费的能量是有差别的。我们用ΔE^s表示此差值。记住，ΔE^s是由相间色散力引起的。

F.Fowkes提出：在所考虑的物质中，有不同类型的相互作用在起作用，任一界面张力可以写成这些相互作用引起的各贡献项之和。一般而言，

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h + \gamma^m + \gamma^\pi + \gamma^i = \gamma^d + \gamma^{sp} \tag{79}$$

式中，这些上标分别指色散力(d)、氢键(h)、金属键(m)、电子相互作用(π)和离子相互作用(i)。显然，并非所有这些贡献项在各种物质中都存在。事实上，在一切分子间确实起作用的唯一成分是色散成分，其他贡献项(γ^{sp})是各个物质所特有的。可以认为，γ中只有色散成分能够超越界面起作用，减少分子迁至表面所需之功。Fowkes假定了功之减少(ΔE^s)等于两凝聚相表面张力色散成分的几何平均值：

$$\Delta E^s = \sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} \tag{80}$$

规定用两个γ项的几何平均值，而不用算术平均值或别的函数形式，是有道理的。主要是：根据这种平均方式能成功地用于非电解质的溶度理论。γ只用其色散成分，因为γ的这部分能超越相界面。

按照这些想法，当A、B都属凝聚相时，将A子分移至AB界面上所需之功为

$$功_A = \gamma_A - (\Delta E^s)_A = \gamma_A - \sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} \tag{81}$$

类似式子可用以表示将 B 分子移至界面上所需之功。生成 AB 界面的总的功是这两项之和：

$$\gamma_{AB} = (\gamma_A - \sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d}) + (\gamma_B - \sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d})$$

$$= \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} \tag{82}$$

将式（73）与（82）相比较，得出

$$W_{AB} = 2(\gamma_A^d \gamma_B^d)^{1/2} \tag{83}$$

此式和下述概念是一致的：

1. 如图6.13图示说明的，W_{AB} 是对被分开的物质柱间吸引的量度。
2. 超越相界面起作用的是表面张力的色散成分。

通过审慎地挑选体系，并对体系中相互作用的类型作出一些合理的假设后，Fowkes 得出 γ^d 的一些估值。在这里我们介绍的是此方法的要点。

对下述一些液体，假定式（79）可以写成：

1. 对于烃(H)：

$$\gamma_H = \gamma^d \tag{84}$$

2. 对于水(W)：

$$\gamma_W = \gamma^d + \gamma^h \tag{85}$$

3. 对于汞(Hg)：

$$\gamma_{Hg} = \gamma^d + \gamma^m \tag{86}$$

因此，对汞-烃界面而言，式（82）变成

$$\gamma_{HgH} = \gamma_{Hg} + \gamma_H - 2\sqrt{\gamma_{Hg}^d \gamma_H^d} \tag{87}$$

除 γ_{Hg}^d 外，这个式子中所有的量都是可以直接测量的。所以式（87）提供了求出 γ_{Hg}^d 的方法。表6.4列出许多液态烃在汞上的 γ_{HgH} 值和烃本身的 γ_H 值，以及按式（87）算出的 γ_{Hg}^d 值。可以看到，γ_{Hg}^d 值比较恒定，平均为200±7尔格/厘米^2。

表6.4　20°C时γ_H、γ_{HW}和γ_{HHg}的实验值[a-d]

	γ	汞 ($\gamma_{Hg}=484$)		水 ($\gamma_W=72.8$)	
		γ_{HHg}	γ_{Hg}^d	γ_{HW}	γ_W^d
正己烷	18.4	378	210	51.1	21.8
正庚烷	18.4	—	—	50.2	22.6
正辛烷	21.8	375	199	50.8	22.0
正壬烷	22.8	372	199	—	—
正癸烷	23.9	—	—	51.2	21.6
正十四烷	25.6	—	—	52.2	20.8
环己烷	25.5	—	—	50.2	22.7
十氢化萘	29.9	—	—	51.4	22.0
苯	28.85	363	194	—	—
甲苯	28.5	359	208	—	—
邻二甲苯	30.1	359	200	—	—
间二甲苯	28.9	357	211	—	—
对二甲苯	28.4	361	203	—	—
正丙苯	29.0	363	194	—	—
正丁苯	29.2	363	193	—	—
平均			200±7		21.8±0.7

a　H代表烃。

b　数据引自F.M.Fowkes, *Ind.Eng.Chem*.56:40(1964)。

c　表中数值的单位皆为erg/cm²。

d　γ_{Hg}^d自式（87）计算得到，γ_W^d自式（88）计算得到。

同样的方法可用来求出水的γ^d值。对水-烃界面，式（82）变成

$$\gamma_{WH}=\gamma_W+\gamma_H-2\sqrt{\gamma_W^d\gamma_H^d} \tag{88}$$

表6.4还列出了几种液态烃的γ_H和γ_{WH}的实验值，以及由式(88)算得的水之γ^d值。可以看到，所得数值亦颇为恒定，平均为21.8±0.7erg/cm²。

显然，从上述例子可以算出水-汞界面的γ值，以便与实验值相比较。这时式(82)写成

$$\gamma_{WHg}=\gamma_W+\gamma_{Hg}-2\sqrt{\gamma_W^d\gamma_{Hg}^d} \tag{89}$$

把刚才求得的γ_W^d与γ_{Hg}^d数值代入，则

$$\gamma_{WHg} = 72.8 + 484 - 2\sqrt{(21.8)(200)} = 425 erg/cm^2 \qquad (90)$$

此结果与实验值426erg/cm²颇为吻合。

水和汞的γ^d平均值，就其正确计算水-汞界面γ的能力来说，无疑是很成功的。可是，单独来讲，它们乃是水或汞和一些烃构成若干不同的界面时，测得的略带发散的数值的平均值。在这种意义上，我们所讨论的γ^d值类似于物理化学中的平均键能。平均键能也是从许多化合物得出的平均值。虽然平均键能很有用，但其本性是对独特的特定效应不敏感。使用平均键能和γ^d值时，必须当心不要有这类特殊的相互作用存在，否则可以产生相当严重的误差。此外，按这种方案求γ^d值总是伴有一定的误差，认识到这一点很重要。

将γ的色散成分概念应用于固体表面并不困难。这样做时，对高能表面与低能表面的处理必须有所区别。我们不准备详细讨论固体表面，我们的处理只限于下面一些观察结果：

1. 对于低能表面，$\pi_e \simeq 0$。Young方程[式(65)]经过变换产生出一项用θ和其他实验量表示γ_S^d的关系式。
2. 对于高能表面，吸附使得$\pi_e > 0$。业已导出用气体吸附表示γ_S^d的一些关系式。

用这两种方法求出的高能表面与低能表面的γ_S^d值列于表6.5中。

考查表6.5中高能与低能固体的γ_S^d值，其揭示出的几点很有意思。首先，表中数据略有重叠交错，因为聚丙烯是用气体吸附方法研究的，虽然有理由可以期望聚丙烯的γ^d值类似于石蜡或聚乙烯。尽管采用很不相同的方法常得到不同的数值，但正如表指出的那样，聚丙烯的γ^d值所处的区域和石蜡及聚乙烯的相同。表中对一些高能固体列出了多个γ^d值，它们对应于在相差很远的温度下基于吸附不同的气体所求得的结果。例如，TiO_2的几个γ^d值分别是在0℃时用丁烷，和-195℃时用N_2做吸附实验而得到的。考虑到这些情况，对于表面上应是重复数值而实际观察到有

表6.5 自接触角和自气体吸附求得的各种固体的γ_S^d值[a,b]。

物质	自测量θ或π求出的 γ_S^d 值	
	θ	π
十二酸在Pt上	10.4,13.1	—
聚六氟丙烯	11.7*,18.0	—
聚四氟丙烯	19.5	—
正-$C_{36}H_{74}$	21.0	—
正十八胺在Pt上	22.0*,22.1	—
石蜡	23.2*,25.5	—
聚丙烯	—	26,28.5
聚三氟一氯乙烯(KelF)	30.8	
尼龙6,6	33.6*	—
聚乙烯	31.3*,35.0	—
聚对苯二酸乙二醇酯	36.6*	—
聚苯乙烯	38.4*,44.0	—
$BaSO_4$	—	76
二氧化硅	—	78
锐钛矿(TiO_2)	—	89,92,141
铁	—	89,106,108
石墨	—	115,120,123,132

a 表中数据单位是erg/cm^2。
b 大部分数据引自F.M.Fowkes, *Ind.Eng.Chem*.56:40 (1964)。
* 数据引自Kaelbe[6]。

这种变动，也就变得更加能够接受了。对γ_S^d的求值也还和除固体外的另一个物质γ^d值的准确程度有关。我们再次看到，在引出表6.5所列结果的分析过程中，误差是可以传播的。

一旦某个表面的γ和γ^d为已知，它们之差亦可求出。由式(79)可以看出，这个差值等于特殊的相互作用对γ的贡献值。一般地说，色散成分对γ的贡献最大；可是，当氢键存在时，氢键对γ的贡献近似地等于色散力的贡献。我们对γ的其他成分将不再详细考察，因为表面自由能的色散成分是我们的主要兴趣所

在。正如我们在第十章将看到的，色散作用是胶体质点间远程相互作用的根源，也是引起胶体絮凝的原因。在第九章，我们将考察带电质点间的电相互作用。结果是：在许多情况下，电作用力和色散力的大小及作用距离相差不大。这意味着，分散体对于絮凝的稳定性对决定这些力的有关参数是相当敏感的。这就是从γ的许多不同的理论中挑选出Fowkes理论的理由，因为Fowkes理论使得我们能够对宏观相之间范德华力的色散成分作出定量的估算。

习 题

1. 一根粘胶纤维丝通过一束相同的纤维时，测量其摩擦力随这束纤维含水量的变化关系。所得结果是，当含水量降低到纤维间出现毛细管"细颈"时，摩擦力从59增加到133mN/cm。为使此种情况的模型形象化，可考虑两个平行相切的圆柱体。由于毛细力，在相接触的附近处保持有水"颈"而将两圆柱体相连。试画出这一模型所代表的情况的示意图，并解释纤维-纤维吸引力随含水量降低而增大的原因。利用这一模型，分别对(a)湿的漆刷的行为；(b)将线穿过针眼前，先把线端弄湿这个生活经验；(c)纤维素纤维脱水形成纸等问题加以讨论。
2. 利用表6.2中的数据，画出$\beta=25$时滴的外形图。量出你画的液滴最宽处的半径值(用厘米表示)。将这一结果和表中的$(x/b)_{90°}$值相比较，求出你画的滴的b值(用厘米表示)。设一真实液滴用$\beta=25$表征之，若最宽处实际半径为0.25cm，并且$\Delta\rho=0.50\mathrm{g/cm^3}$，问液滴界面之$\gamma$为多大？
3. 设图6.5(b)所示滴的外形图代表一真实液滴，它的最宽处半径等于0.135cm。利用图中的$(x/b)_{90°}$值，计算下述每种情况下的γ值。

体　系	$\Delta\rho$(g/cm³)
(a)油在水中	0.20
(b)水在油中	0.20
(c)油在空气中	0.80
(d)空气在水中	1.00
(e)水在空气中	1.00

指出每种情形下是悬滴，还是躺滴？

4. 下列数据为各种液体的毛细管上升之实验值：

液　体	$\Delta\rho$(g/cm³)	h(cm)	R(cm)
水	0.9972	1.4343	0.10099
苯	0.8775	1.5425	0.043135
$CHCl_3$	1.4869	1.921	0.1932

利用下表中的数值(系对 Padday [7] 中的表的内插 值)，用本章中表6.3举例说明的逐步近似法求出 a^2 与 γ：

β	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20
$(x/b)_{90°}$	1.00	0.997	0.994	0.991	0.987	0.984	0.981	0.978	0.975	0.972	0.970

将此法算出的 γ 值和由式(49)表示的近似关系所得出的结果进行比较。

5. 对 Wilhelmy 法略加变动，可以用一圆柱棒代替长 方形片。试导出相当于式(57)，但适用于柱状固体悬物的表示式。假定圆棒在空气-水界面处的直径是1.0mm，根据以下 数 据画出类似于图6.9(b)的半定量图：

金　属	ρ(g/cm³)	θ_a(deg)	θ_r(deg)
Au	19.3	70	40
Pt	21.5	63	28

这两种金属的表面均经过仔细抛光、清洗、汽蒸，然后在烘箱中100℃加热一小时。

6. 上题中的垂直棒方法曾用来研究25℃时金-水-空气交界处水的接触角。下面数据说明 θ 值(θ_a)对金属表面的原先历史有依赖关系。金表面经过抛光、洗涤，在 T℃热处理一小时后，再在空气中放置 t 小时，得到的θ_a数据如下：

T(°C)	100	200	300	400	500	600	600	600	600	600	600
t(小时)	$<\frac{1}{4}$	$<\frac{1}{4}$	$<\frac{1}{4}$	$<\frac{1}{4}$	$<\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	1	5	10	24	120
θ_a(度)	68	57	45	36	25	13	22	38	47	53	55

假定 $\pi_e=0$，对表中每种情形计算水与金的粘附功。关于 π_e 的假设预期是成立的，W_{SL}的变化和这一点一致吗？（是定性一致，还是定量一致？）

7. 对制得的细分散氯化钠颗粒，测定了比表面，并研究了25℃时在乙醇中的溶度。所得结果是：比表面为$4.25\times10^5 cm^2/g$的氯化钠制剂的过饱和度为6.71%。假定是均一的球粒，试估算$NaCl$($\rho=2.17g/cm^3$)颗粒的半径。从这个样品的溶度行为计算 NaCl-乙醇界面的 γ 值。

8. Enüstün 和 Turkevich 制备了 $SrSO_4$($\rho=3.96g/cm^3$)沉淀，所用的条件可得到不同的质点大小。用电子显微镜法鉴定质点大小并用放射性示踪物方法测定25℃时的溶度。下面数据给出了不同制剂的过饱和度比，而每个制剂有它自己的平均质点宽度和最小质点宽度。

x_{mean}(Å)	x_{min}(Å)	a/a_0
247	96	1.43
269	130	1.35
388	155	1.28
541	168	1.29
629	252	1.16
1260	378	1.10
1660	500	1.07

问其中哪个尺寸参数和Kelvin公式的相符程度最好？试解释之。利用最合适的数据求出$SrSO_4$-H_2O界面的γ值。

9. 用注射器在汞-苯界面处形成一水滴，并记录接触角(指水的)随时间(小时，h)的变化。对Hg和被水饱和的苯的界面，单独测量其γ随时间的变化。下表总结了这些数据(皆在25℃测量)：

时间 (h)	γ (erg/cm²)	θ观测值 (deg)
0.10	363.0	118
0.42	359.5	119
1.0	358.0	122
2.5	354.5	138
5.0	350.0	144
13	336.0	–
23	–	180

采用379.5和34.0 erg/cm²分别作为汞-水和苯-水界面之γ值，试将接触角的观测值与Young方程的预示值进行比较，并对γ_{HgW}和γ_{BW}采用恒值加以评论。

10. Bartell和Osterhof叙述了一种测量液体与固体间粘附功的实验方法。炭(灯黑)作为固体时，得到了下面的粘附功数值：

液体	苯	甲苯	CCl_4	CS_2	乙醚	H_2O
W_{AB}(erg/cm²)	109.4	110.2	112.1	122.1	76.4	126.8

利用这些数据，再加上表6.1中纯液体的表面张力值，计算各种液体在炭黑上的铺展系数。用你得到的结果来说明Bartell等所作的观察："将大约等量的水和有机液体加到一盛有少量固体细粉的试管中并摇荡之。我们注意到，炭全部进入有机液体相中……"

11. 采用 γ 的起始值(未饱和*) 和平衡值* 来考察一种液体在另一种液体上的铺展系数，可以清楚说明互饱和对液-蒸气(L-V)和液-液(L-L)界面张力的影响。试利用下述数据计算 $S_{B/A}$(平衡**)与 $S'_{B/A}$(非平衡**)：

	水/空气	IAA/空气	水/IAA	水/空气	CS_2/空气	水/CS_2
γ' (erg/cm²)	25.9	23.6	5.0	70.3	31.8	48.4
γ (erg/cm²)	72.8	23.7	5.0	72.8	32.4	48.4

将一滴纯异戊醇(IAA)滴在纯水表面上时，出现什么现象？试描述之。随着时间的推移会发生什么情况？改用纯 CS_2 滴在纯水上，则上述全过程又如何，试描述之。

12. 溅落的水银趋向于分散成小珠，水银小珠在大多数表面上能自由滚动，这是水银的众所周知的特性。试从以下几个方面讨论水银的这种性质：(a)汞在各种底基上的粘附功和铺展系数；(b)表面张力与接触角(指汞的)的关系，它是引起这种特性的原因；(c) 从水银溅落有害于健康来看 Kelvin 公式的含义。

13. 式(71)与(82)经适当合并后，对低能表面得到

$$\gamma_S^d = \frac{\gamma_{LV}^2}{4\gamma_L^d}(1+\cos\theta)^2$$

利用下述数据(参阅表6.4)，相应地求出 γ_S^d 或 γ_L^d 值：

* 未饱和，指两种液体未发生互溶时的 γ 值，亦即纯液体的 γ 值；平衡值，指两种液体互相饱和后液体的 γ 值，此即下面表中的 γ'——译者注。

** 为了和本题表中符号一致，$S_{B/A}$ 实际上是起始铺展系数。同理，$S'_{B/A}$ 应是最终铺展系数(平衡)——译者注。

S	L	γ_{LV} (erg/cm²)	γ^d (erg/cm²)	液体的θ(deg)
十二酸在Pt上	α-溴萘	44.6	γ_S^d为10.4	92
KelF	α-溴萘	44.6	γ_S^d为30.8	48
石蜡	甘油	63.4	γ_L^d为36	97
石蜡	氟碳润滑剂	20.2	γ_L^d为13.5	31

14． 上题中导出的方程提示：以 $\cos\theta$(做纵坐标)对$\sqrt{\gamma_L^d}/\gamma_L$ *(做横坐标)作图应得一直线，斜率为$2\sqrt{\gamma_S^d}$，截距是-1。对γ_L与γ_L^d为已知的各种液体，测量了它们在某个固体上的接触角，试说明怎样利用上述结果求出γ_S^d值。又，测量了γ_L^d为未知的某液体在已知其γ_S^d的不同固体上的接触角，试说明同一作图方法如何用来求出$\sqrt{\gamma_L^d}/\gamma_L$值。利用上题数据来说明这两种图解分析法。在做本题时再加上一个数据，即α-溴萘在石蜡上的接触角为58.5°(参阅表6.4)。

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题 1：J.Skelton, *Science* 190:15(1975).

题 4：T.W.Richards and E.K.Carver, *J.Am.Chem.Soc*.43:827(1921).

题 5：F.E.Bartell, J.A.Culbertson, and M.A.Miller, *J.Phys.Chem*.40:881 (1936).

题 6：F.E.Bartell and M.A.Miller, *J.Phys.Chem*.40:889(1936).

题 7：F.Van Zeggeren and G.C.Benson, *Can.J.Chem*.35:1150(1957).

题 8：B.V.Enüstün and J.Turkevich, *J.Am.Chem.Soc*.82:4502(1960).

题 9：F.E.Bartell and C.W.Bjorkland, *J.Phys.Chem*.56:435(1952).

题10：F.E.Bartell and H.J.Osterhof, *J.Phys.Chem*.37:543(1933).

题11：W.D.Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1952.

* 原文误为$\sqrt{\gamma_L^d/\gamma_L}$——译者注。

参考文献

[1] N.K.Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Dover, New York, 1968.

[2] A.W.Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (2nd ed.), Wiley-Interscience, New York, 1967.

[3] J.J.Bikerman, *Physical Surfaces*, Academic Press, New York, 1970.

[4] J.T.Davies and E.K.Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1961.

[5] R.E.Johnson, Jr., and R.H.Dettree, in *Surface and Colloid Science*, Vol.2(E.Matijevic, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1969.

[6] D.H.Kaelbe, *Physical Chemistry of Adhesion*, Wiley-Interscience, New York, 1971.

[7] J.F.Padday, in *Surface and Colloid Science*, Vol.1(E.Matijevic, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1969.

[8] A.C.Zettlemoyer, in *Hydrophobic Surfaces*(F.M.Fowkes, ed.), Academic Press, New York, 1969

第七章 自溶液的吸附

§7.1 引 言

直到现在，我们研究表面时有意地不把浓度为可变的溶质考虑在内。这一章中，这种溶质的效应是我们的具体兴趣所在。我们尤其是要讨论特殊的一类溶质，它对表面张力显示出引人注目的影响。这些溶质称之为具有表面活性，常常简称为表面活性剂。本章讨论的重点是吸附现象与表面张力-表面能间的关系。在叙述实验方法、实验结果及进行解释的过程中，还要引入各种各样的有关概念。

学习本章内容时，意识到所包括的题目可以有多种不同的方式分组归类，也许是有帮助的。现在我们来列举对内容的处理有哪些不同的方式。

首先，我们可以把注意力集中在各种吸附物在相邻的两相中或其中的一相中的溶度上。采用这一方式，将引出对两大类现象，即不溶性表面层与可溶性表面层的研究。

本章材料的第二种分类方式，是根据所涉及的实验方法。活动界面的表面张力易于测量。对于这些界面，从表面张力数据出发来考察表面张力-吸附量关系最为简易。当涉及不溶物表面膜时，我们将看到：干净表面与吸附膜表面间 γ 的差值可直接测量之。至于固体表面，其表面张力不易自实验求得。此种情形下，吸附量可以直接测量，而吸附与表面张力间的关系则可以倒过来加以考察。

第三，认为本章内容具有理论性或者叙述性都可以。这一章只介绍两项主要的理论结果，即 Gibbs 公式和 Langmuir 公式。

在表面化学中，这两个公式都极为重要。和本书大多数其他章次相比，本章包含相当多的叙述性材料。在某种意义上，这和普通物理化学的教科书中讲述相图的章节相象。这就是说，重点放在原理上，但介绍原理的方法包含了对具体体系的讨论。

最后，本章的材料可视作是基础与应用的混合体。虽然全书强调原理，但不时讨论应用，以作为抽象概念的实例。这也是本章有几节讲述应用的目的。此外，吸附现象的许多应用是一些重大的技术领域的基础。对这些应用删去不谈，将会导致对这些领域获得一个很不完整的概念。事实上，由于篇幅有限，许多重要应用还得割爱舍去，对所能提及的应用只能肤浅地 做 一 梗 概介绍。

§7.2 铺展单层

假定由脂肪烃溶剂和有机溶质RX配制成一个稀溶液，R是长链烷基，X是极性基团。然后取此种溶液少许，置于很大体积的水的水平表面上。对这一体系组分之选择，是假定它们满足下述实验条件：

1. 在室温下，有机相的两种组分在水中的溶度是微不足道的。
2. 有机溶剂与溶质间形成复合物的可能性极小。
3. 有机溶剂的挥发性强，而溶质的挥发性低。

记住这几条后，我们来考察：把一滴溶液置于水面上会有什么样的结局。此有机层在水上面的起始铺展系数 $S_{o/w}$[式(6.78)]为正值。这主要是因为 γ_{ow} 异常之低，而 γ_w 值高，甚至水面有有机溶剂的吸附层时也是如此。铺展之后等待足够的时间，使得铺展层中所有的溶剂都蒸发掉。此刻，表面相当于一层有机溶质，即和纯液体溶质的躺滴铺展时所得结果或是溶质组分的蒸气自气相吸附于水面所得结果相类似。采用溶剂为挥发性的溶液以形成这样的层，是项很常见的方法，其优点是能够使很少量的溶

质定量地沉积在一个表面上。

溶剂挥发掉之后，残留层的性质取决于沉积的溶质量和所占的面积大小。关于这一点，为方便计，可区分三种情况。如果引入的物质量和面积大小恰好使水面为一分子厚的溶质所均匀覆盖，则得到的膜叫作单层。另一方面，当单位面积上引入的物质量少于或多于生成单层所需之量，则分别得到亚单层覆盖和多层覆盖。这一章，我们主要是和不同的覆盖度打交道，直到包括单层在内为止。若铺展物过量很多（超出单层覆盖需要的量），则多余的量汇聚成体相小滴，其平衡情况和溶质物质的躺滴铺展时所得结果是相同的。

这里讲述的那种膜或称为铺展单层（用以强调成膜方法），或称做不溶性单层（用以强调溶质的化学本性）。我们将交替使用这些名词。现在我们来考察已经讲到的铺展单层的某些性质。

在上一章曾看到[例如式(6.70)]，吸附层的存在降低界面的表面张力。此种现象相当普遍，故我们用下述符号重新定义 π：

$$\pi=\gamma_0-\gamma \tag{1}$$

式中，γ_0是指无吸附时任一相的表面，γ 是指有吸附层的同一表面。当问题无疑是涉及到一种以上的界面时，才注明具体的下标。

刚才讲的铺展单层可以从两种观点加以讨论。其一，膜具有的某些特性和它的成分（水和有机溶质）的化学本性是明显地关连的。其二，单层具有的某些性质取决于温度、水面的面积、膜中 RX 的分子数等这样一些物理变量。下面我们简要地讨论这两种观点。

有机溶质 RX 是重要的表面活性物质系列的原型。许多表面活性物质是由通常所说的两亲分子组成的。这一术语意指分子由两部分构成，每一部分各对不同的相有亲和性。我们主要是和其中一相为水相的表面打交道，因此我们考虑的表面活性剂含有极性基团或离子型基团作为“头”，并含有非极性的有机剩余部分作为

“尾”。举例来说：化合物RX中，R是烷基，一般含有10个或10个以上的碳原子。表面化学的文献中常要引用这些有机基团的IUPAC* 名称和俗称。表7.1列出一些较常遇见的例子。RX中极性基团X可以是—OH，—COOH，—CN，—$CONH_2$或—COOR′，或者是离子基团，如—SO_3^-，—OSO_3^-或—NR_3^+。

根据上述概念，吸附单层有一个特征是显而易见的，即表面上分子的定向作用。对于水面上的RX膜，由此产生的图象是：极性基团伸入水相中，而分子的碳氢部分则朝向水面外边。通过

表7.1 各种各样的直链饱和与不饱和表面活性化合物的IUPAC名称和俗称

直链饱和化合物			
	羧 酸		醇，胺，硫酸盐等
n（碳原子数）	IUPAC名称	俗称	俗 称
12	十二（烷）酸	月桂酸	月桂基
14	十四（烷）酸	肉豆蔻酸	肉豆蔻基
16	十六（烷）酸	软脂酸	鲸蜡基
17	十七（烷）酸	十七(烷)酸	十七(烷)基
18	十八（烷）酸	硬脂酸	硬脂基
20	二十（烷）酸	花生酸	廿(烷)基
22	廿二（烷）酸	山萮酸	廿二(烷)基

直链不饱和羧酸		
	IUPAC名称	俗 称
18	顺-9-十八（碳）烯酸	油 酸
18	顺，顺-6，9-十八(碳)烯酸	亚油酸
18	顺，顺，顺-3，6，9-十八(碳)烯酸	亚麻酸
18	反-9-十八(碳)烯酸	反油酸
22	顺-9-廿二烯酸	芥 酸
22	反-9-廿二烯酸	顺芜酸

* 是International Union of Pure and Applied Chemistry（国际理论化学和应用化学联合会）的缩写——译者注。

研究单层的性质是怎样依赖于一些物理变量的，一些细节，如尾的浸入深度、烷基的构型等就会很好地得到解决。

其次，我们来考虑前面已经提到的铺展单层的某些物理性质。式(1)指出，覆盖表面的表面张力低于纯水的表面张力。非常明显，γ 的大小应该取决于吸附物的量和吸附物分布的面积。前面讲到的铺展技术使我们能够控制溶质的加入量，但到目前为止，我们对溶质铺展的面积一直是不清楚的。幸好是，一旦物质沉积在表面上，它就呆在那里——正是由于这种原因，溶质被认为是属于不溶性和非挥发性的。这意味着在水面上放置挡片一类的东西，可以用来“拦住”吸附分子，而且移动挡片可以有计划地改变表面膜所能占用的面积。在实验室里这种对面积的调节，在原则上是很容易做到的。我们在后面要讲到，实际做这种实验必须十分小心，以防止沾污。

设将某种惰性材料制的浅盘用水装满至边缘，并在水面上铺展形成起始膜。然后使具有低能表面的杆在水面上移动，以调节单层分子所能利用的面积。图7.1(a)示意表示此种装置的外观样子。实际上要用到几个挡片：首先是刮表面，以除去不溶性杂质；然后是限制单层在一定的面积内。

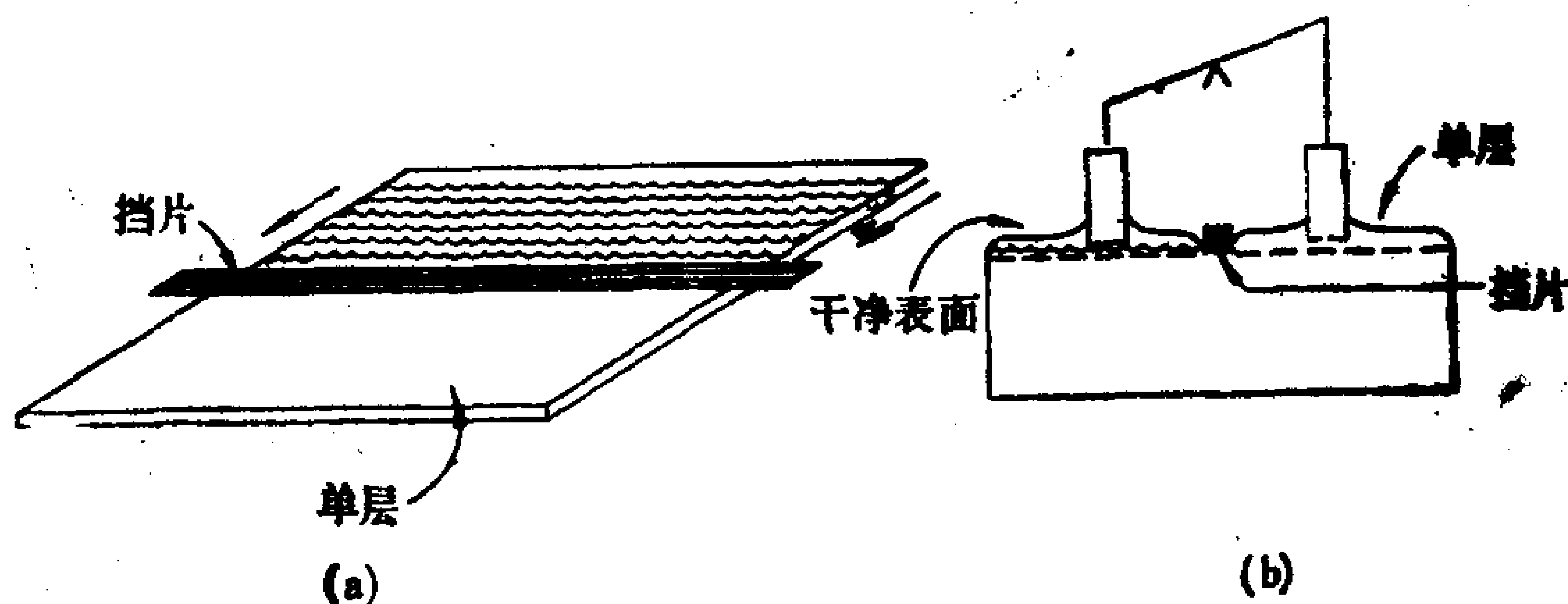


图7.1 (a)用一挡片限定单层的面积的图示说明；
(b)测量挡片两边 γ 差的 Wilhelmy 片装置。

下一步，可以进行图7.1(b)所示那种实验。此装置包括挂在

天平两臂上的一对 Wilhelmy 片，其中一个片与干净表面接触，另一个片则与单层表面接触。请注意：挡片把这两部分表面隔开。这两部分表面的表面张力不同。由于干净水面的表面张力大，在干净表面一边吊片携带的弯月面重量（以及体积）来得大[式(6.2)]。理想的情形是，这两个片的重量、周长和接触角都一样；但实际上接触角相同也许难以达到。如果这些条件都能满足，使装置达到平衡所需的附加重量即是两表面 γ 差的量度。利用式(6.2)，对此可表示如下：

$$w_{干净} - w_{膜} = 2(l + t)\cos\theta(\gamma_0 - \gamma) \qquad (2)$$

当然，没有必要用这一装置去测量 γ_0 和 γ，因为用上一章讲的任何一种非脱离方法，可以单独测得 γ_0 或 γ。图7.1所示实验的主要意图，是强调这两种表面的表面张力是不同的。此外，移动挡片以压缩铺展单层之面积，π 值*（表面张力之差）将随之增大。

虽然表面的 π 与面积 A 呈逆向变化，但要描述它们之间的精确函数关系有较多困难。面积很大时，π 和 A 呈简单的反比关系，就象理想气体的压强与体积间的关系。面积减小时，联结这些变量的关系式要复杂得多，就象非理想气体和凝聚相的状态方程变得更为复杂一样。经证明，π 与 A 和 p 与 V 的这种相似性是考虑不溶性单层的很有用的方式。其一，此种相似性提示，两个表面张力值之差可代替作为计量 π 的手段。再者，与三维状态的相似性提供了了解单层的模型。下面几节对其中的每一点将更加详细地加以讨论。

把面积当成体积的二维等价量，这是一个简单易懂的几何概念。至于 π 应看成是压强的二维等价量这一点，却不是那么明显易见，虽然在§6.2中曾未加讨论地引入过这样的概念。图7.2可以帮助弄明白这种等价性，并且还提示怎样定量地比较二维和三

* 原文是 π 之差，有误——译者注。

维压强。此图概略表示空气-水表面有一个两亲分子吸附层存在时的可能的图象。一般说来，我们必须考虑到在吸附分子中间可能存在不同的构型这一点；但无论如何，表面层有某个平均厚度τ。

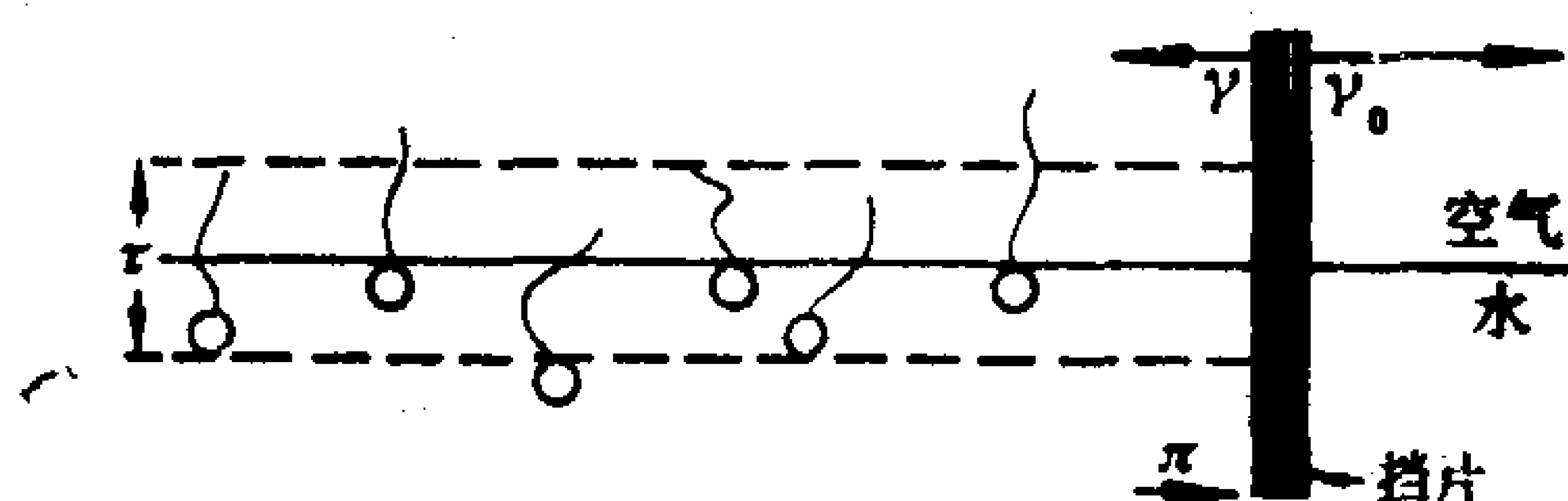


图7.2 一挡片把单层和干净表面隔开，在此挡片处空气-水界面的示意图形。

若挡片位于单层的边端，那末显然，挡片两边的表面所表现的收缩力是不等的。由于γ小于γ_0，其结果宛如膜沿其周边将大小等于π的力作用于挡片上。单位长度上的力（γ的单位）是单位面积上的力（压强单位）的二维等价量。

当然，即使为了概念上的方便把表面层想象成二维的东西，实际的表面层厚度并非为零。如果我们假定膜的压强π在膜的整个厚度上都起作用，那末把二维压强换算成相应的三维等价量是很容易的。π的典型值取为10 dyne/cm，τ的典型值取为10埃(Å)，则我们可以写成

$$p=\frac{\pi}{\tau}=\frac{10\text{dyne/cm}}{10^{-7}\text{cm}}=10^{8}\text{dyne/cm}^{2} \qquad (3)$$

或

$$p=10^{8}\text{dyne/cm}^{2}\times\frac{1\text{atm}}{1.013\times10^{6}\text{dyne/cm}^{2}}\simeq100\text{atm} \qquad (4)$$

考虑到这一计算结果，不溶性单层π与A之间通常不呈简单的反比关系也就不足为奇了。在这么高的压强下，三维物质也不大可能遵守理想气体定律。

§7.3 Langmuir 膜天平

上节的讨论提出了研究铺展单层的第二种方式。这一方法是直接测量膜压强，而不是根据式(1)自表面张力之差计算膜压强。图7.3是一种叫作 Langmuir 膜天平的装置的示意图，它是以这一领域的开拓者 I. Langmuir (1932年诺贝尔奖金获得者)命名的。此装置的基座是一个浅盘或浅槽，用某种惰性材料制成。和图7.1(a)的情形一样，必须用挡片刮表面，以洁净表面以及压缩单层。在 Langmuir 天平中，其中的一个挡片和装在枢轴上的臂相连，经适当装配后，例如在小盘中加砝码，可量出围绕 P 点的转矩平衡。如图所示，不溶性单层可以被限定在与压强传感浮片相毗连的那部分表面内。图中的阴影区即代表膜之面积。显

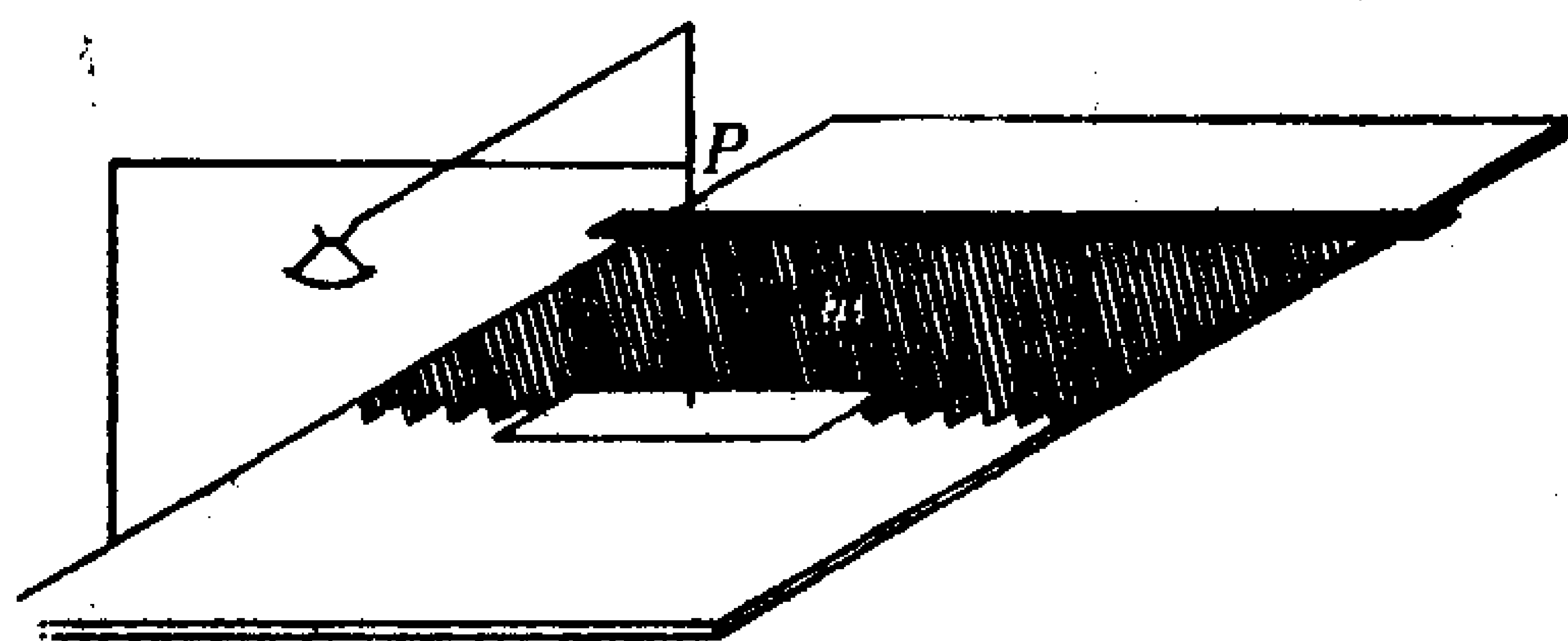


图7.3 Langmuir 膜天平的示意图

然，移动另一个挡片，可以调节膜面积的大小。为了防止膜经过浮片边缘漏走，用可弯曲的挡片将浮片的两端与槽边相连。

利用这个装置，有可能改变一铺展单层的面积，并直接测量出相应的膜压强。现时已经制造出许多种不同型号的膜天平。图7.4是一台商品仪器的照片，仪器中浮片与一根扭力丝相连，此扭力丝经过校准可直接读出膜压强。若扭丝是直径为 0.010 英寸的钢丝，则丝转动1°相当于压强约为0.3达因/厘米。

虽然 Langmuir 天平的设计思想相当简单，但用这个方法要

得到明确可靠的结果却远不是简单的事。和本书讨论其他实验方法时的做法一样，我们将只触及方法中有助于我们对不溶性单层获得基本了解的那些方面。读者具体考虑此类实验时，应查阅更为详尽的论述，如 Gaines 编的书[3]。

讨论 Langmuir 天平的一个简便方法是考察在测量每一个二维状态变量时所涉及的困难。这些变量有 π、A、T，当然还包括不溶性单层中物质的摩尔数 n。

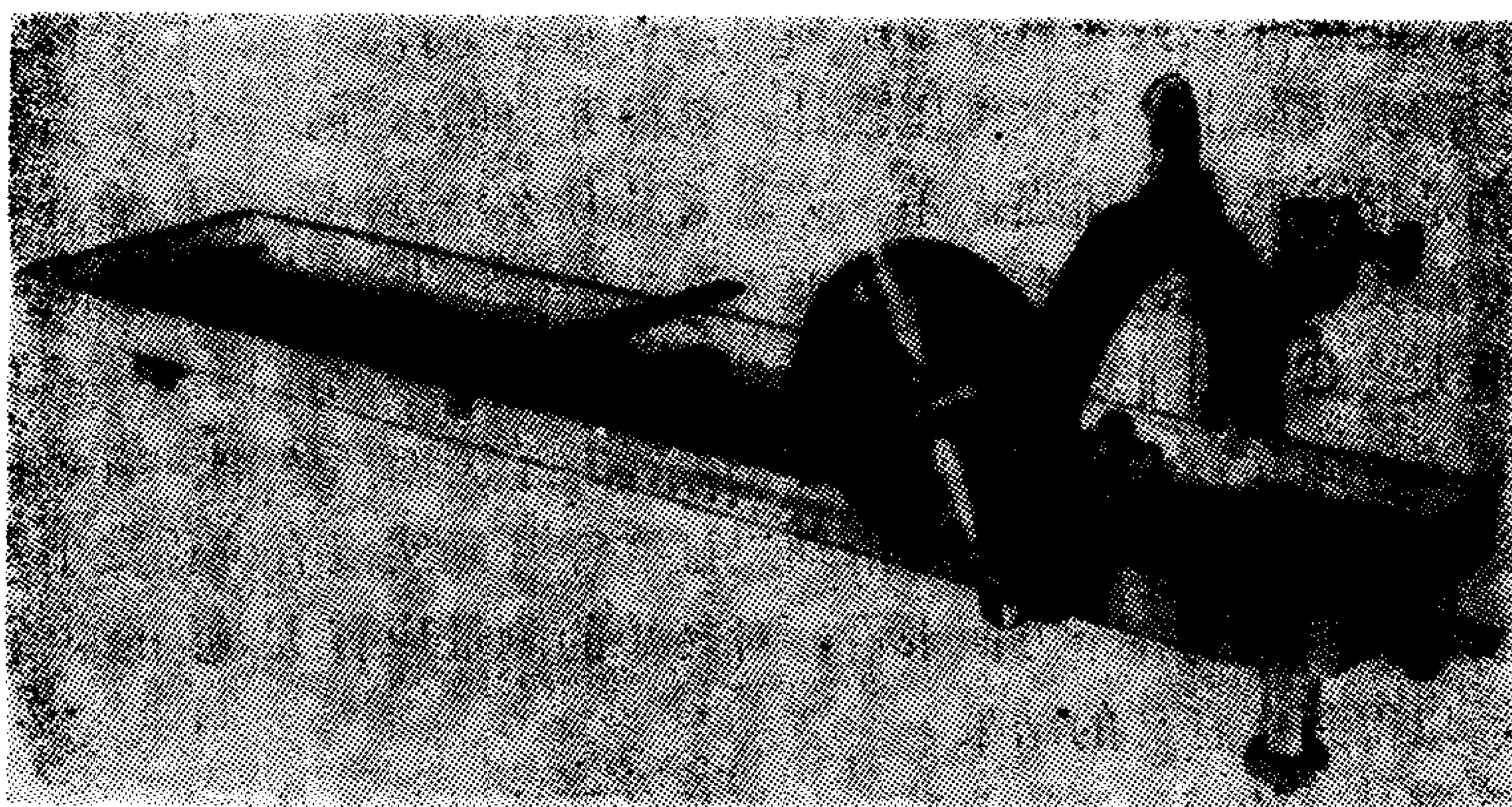


图7.4 一台商品膜天平的照片（中央科学公司，Illinois）

浮片-扭丝的组合是膜天平的压力传感系统。连结浮片与槽边的可弯曲挡片应看成是这一机构的一部分。和气体压强的测量一样，体系不漏是必不可少的条件。由于这个原因，浮片和可弯曲挡片应该总是憎水的，即不为水底液所润湿。倘若水能润湿这些表面，则表面活性剂转移到这些表面上的可能性会增大，也就是说，体系的渗漏增强。通常采用薄的云母片作为浮片材料，而铂带或者丝线（或尼龙线）常常用做可弯曲挡片。所有这些东西都要上蜡，使之具有适当的憎水特性。基于同样的理由，滑动挡片和槽也必须是憎水的，它们通常是涂蜡的金属，虽然聚四氟乙烯塑料（Teflon）由于其不活泼性也相当流行。挡片应该和槽边直接接触，这也是为了防止漏失。因此，槽和挡片皆须仔细加工以

保证接触良好。塑料一般不宜于做挡片材料，因其太轻不利于良好的接触。

将测得的转矩换算成二维压强，必须知道浮片的长度和浮片与扭丝间的距离。后者要求对水位的控制要相当准确。就浮片的长度而言，供连结用的可弯曲挡片也应该包括在内。鉴于连结挡片的一端是固定不动的，故只是其长度的一部分可以看成是压强传感系统的一部分。这里需要做一些近似处理，但如果连结挡片的长度比浮片总长度短得多，则误差可略去不计。

浮片实际上是个二维压强计。就像开口的压强计一样，它测量的是浮片两侧膜压强之差。这就是为什么经过浮片系统绝对不能有漏失发生的另一个原因，因为漏失会使浮片的参比一侧的压强增大。基于同一理由，对单层对面的浮片那一侧应仔细核对是否有沾污源存在，而不仅是注意是否错放了表面活性剂。有一种做法是将挡片从外侧朝浮片滑动以证实浮片确实沒有位移发生。从膜压强测量的各个方面来看，对转矩的测量应有足够的灵敏度，以得到有意义的结果。

测量膜的面积要简单些。如果槽的两边平行，且挡片与之垂直，则长方形表面之面积很容易测出。在憎水边界处表面是弯曲的，从而引入少许误差，但总的面积的数量级是10^2厘米^2，故此项误差通常可略去不计。

π–A 实验得到的结果也许对膜面积的变化速率敏感。我们不准备讨论造成此种现象的因素，而只是指出一点：如果测得的是眞正的平衡值，那末不论是靠压缩还是膨胀，应得到相同的膜压强。

任何一个状态方程中，温度是个重要变量。我们正在讨论的实验都是等温的；因此，水底液和毗邻蒸气都恒温是很重要的。

其次，我们来考虑与测定沉积于表面上的物质量有关连的那些困难地方。我们已经讲过，用铺展的方法沉积不溶性单层，可以精确测定 n。鉴于铺展技术要求溶剂具有挥发性，必须很小

心，以防止储备溶液在加到表面上之前，已由于挥发而改变其浓度。还有，由于用量很少，必须采用精密的微量体积法将溶液加到水面上。溶剂（溶质亦如此）不应含有杂质。也还有这样的可能性，即溶剂从浮片、挡片、槽的涂蜡表面把能铺展的杂质提取下来。有些研究人员主张一次加一滴，待挥发后再加下一滴，使上述影响减至最低限度。油类杂质也可以来自手指和大气而到达水表面。对最后这些来源特别难以控制；重复性试验和空白压缩试验（即在“干净”表面上将挡片朝浮片移动）是证明它们不存在的最好证据。

并非所有的溶剂都同样适合于做铺展单层用。溶剂能全部挥发掉，这一要求是不言而喻的。有人曾经提出，如果有机溶剂溶解有较多的水，所得单层之性质和不带水时是不同的。为了证实溶剂沒有给观测结果造成假象，可采用不同的溶剂进行重复实验。

直到现在，我们集中讨论了使用 Langmuir 天平时因测定π、A、T 与 n 而产生的一些困难。有些情况起源于毗邻相并影响到单层，对此也有必要讲几句。我们已经讨论了起源于气相的杂质。对某些单层物质来说，空气的氧化作用可能也是个问题。除了能铺展的油类物质外，水相底液是各种各样沾污物的来源。离子杂质，包括能影响 pH 的杂质，是相当令人讨厌的。许多两亲分子（例如胺和羧酸）的电荷状态显然与 pH 有关。两亲分子与水相离子间形成的盐或络合物和未反应的表面活性剂分子相比，具有不同的单层性质。

§7.4 膜天平研究的结果

上一节表明，就象可以测量大块物质的 p-V 等温线一样，测定表面的 π–A 等温线也是做得到的。表面所得结果和体相的观测结果亦属相似，但必须小心，不要过于拘泥于体相和表面现象

间字面上的对比关系。过一会我们将回过来讨论这些保留地方。毫无疑问，和体相性质的相似性提供了大家所熟悉的框子，以便在此范围内来考察 $\pi-A$ 等温线。

图7.5中示意画出的曲线和 $p-V$ 等温线有若干相似之处，但画图时坐标不成比例，目的是把所有特征都能包括进去。这里画出的所有特征并不都总是能观测到的，而 $\pi-A$ 等温线已知的特异性也没有全部都列出。对于一特定的两亲分子来说，各项特征出现与否以及这些特征的 $\pi-A$ 坐标位置皆随温度而变；同样，它们也随两亲物质而异。最后，用于描述各种单层现象的术语，彼此有些不统一。总之，图7.5是条综合性质的等温线，它介绍和总结了种种观测结果。

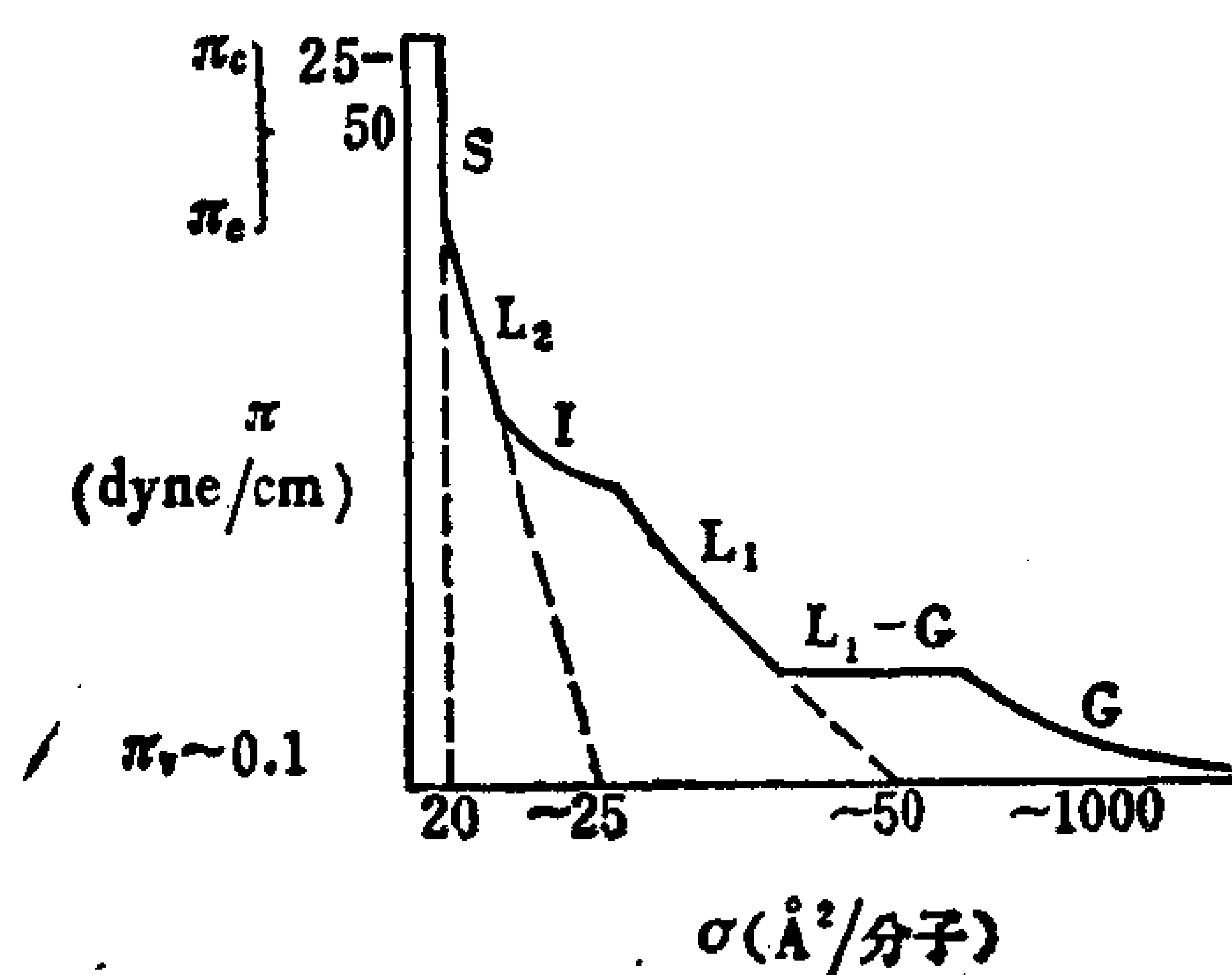


图7.5 包含各种各样单层现象的综合性 $\pi-\sigma$ 等温线

注意：图不成比例，这样在同一组坐标系上可以包括所有的特征。

在这一节，我们将转入讨论图7.5表示的，π 值从低到高时的各种二维相以及相平衡。这些二维状态的存在和它们具有的性质，大概是大多数读者所不熟悉的。因此，阅读本节时记住下面一些概念是很重要的：

1. 我们关心的是两体相界面处的**二维物质**。

2. 二维相的性质和同一物质的体相性质是相对独立的。

3. 许多表面状态是三维状态在二度空间的相似物。不过，和任何相似性一样，在表面状态与体相状态之间既有相似点，也有不同点。就我们讨论的大多数状态来说，我们将考察如图7.5表示的现象特性，还要按照图7.6从分子角度提出解释。

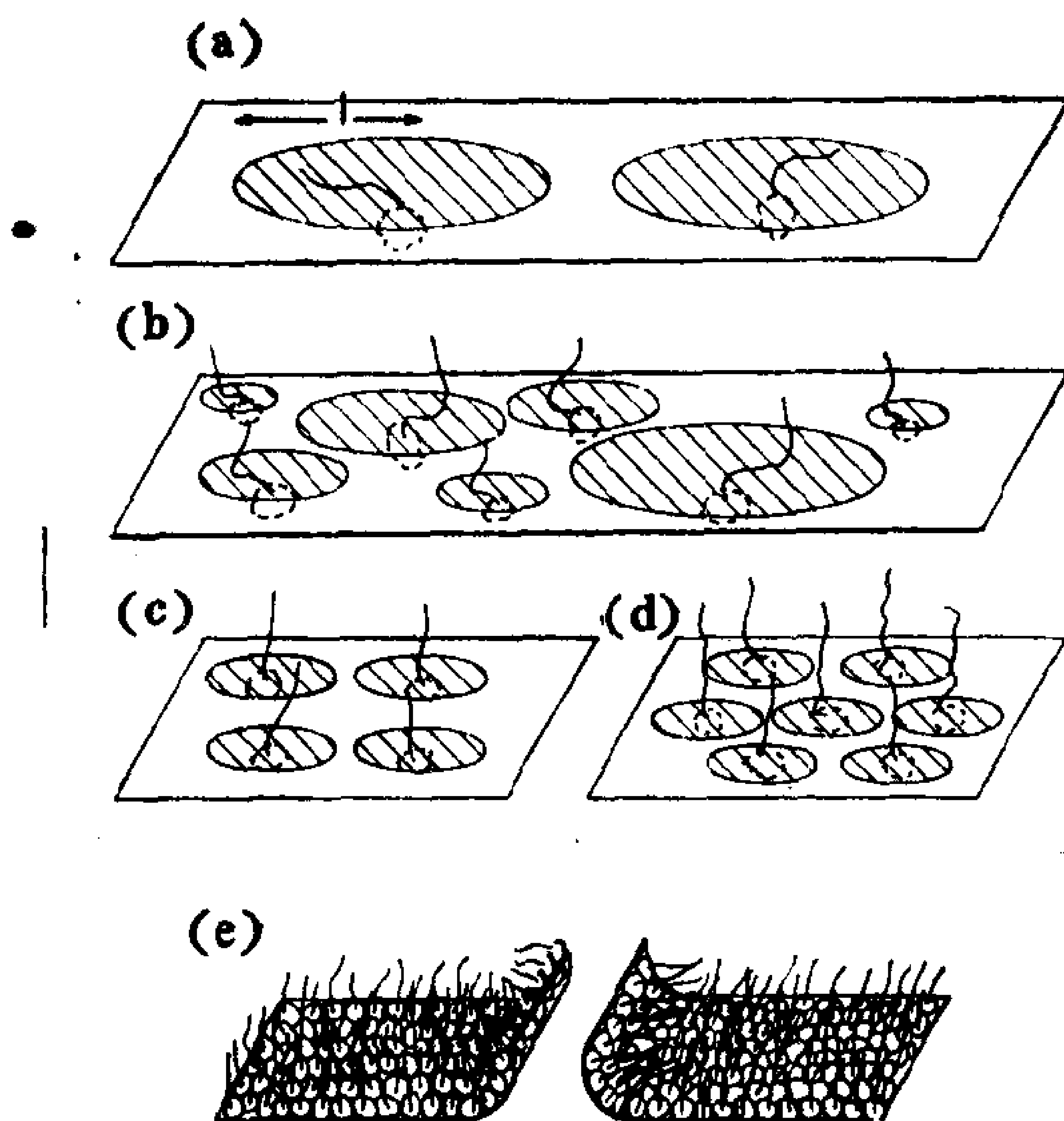


图7.6 在单层被压缩的各个阶段上，每个分子的有效面积用阴影表示的示意图：(a) 气态；(b) 液态扩张态；(c) 液态凝聚态；(d) 固态。图 (e) 是膜破裂的图示说明。

如果能够在足够低的压强下作测量，则所有的单层呈现出气态性质，这用图7.5中的G段代表之。气态区的特征是有个渐近极限$\pi\rightarrow0$。对于膜压强很低的极限情形，和理想气体定律相当的二维公式即可应用：

$$\pi A = nRT \tag{5}$$

式中，R 是气体常数，通常用 cgs 单位表示。此处为方便计，我们定义另一个量：界面上每个分子占的面积 σ。因为 R 等于 Avogadro 数与 Boltzmann 常数相乘，nN_A 等于表面分子的总数，故我们可以写为

$$\pi\left(\frac{A}{nN_A}\right)=\pi\sigma=kT \tag{6}$$

我们可以选择象图7.6(a)所示的情况，作为这种高度膨胀态的模型。这时碳氢链平躺在表面上，遮盖的面积为 πl^2，l是"尾"长。于是，我们可以利用式（6）来计算和每个分子的这个面积值对应的 π 值。在25℃并取 $l=10$ Å时，我们得到

$$\pi=\frac{kT}{\sigma}=\frac{(1.38\times10^{-16})(298)}{(3.14)(10^{-7})^2}=1.31\text{dyne/cm} \tag{7}$$

承认每个分子只占有这么大的面积，相当于规定了分子密集时的间隔。因此，每个分子的面积要比这一数值大得多，数量级也许是10^3 Å^{2}时，才能指望具有理想性质。相应地，膜压强也要低得多。如果我们忆及此例的压强相当于体相气体压强约为13个大气压，那末需要那样低的膜压强才能观察到单层的气态性质也就不足为奇了。带电单层中质点间的排斥作用，使表面上这些分子占的有效面积变大。其效果是使带电的膜的压强增大，从而带电的膜更便于测量。由于离子型表面活性剂是可溶性的，必须采用膜天平以外的方法来研究其 π-σ 等温线。

和三度空间的对应公式相似，式（5）是个极限定律，意指在高压、低温下或对于相互作用强的分子，将会有偏差出现。图7.7是羧酸同系列中某几个酸的 $\pi\sigma/kT$ 对 π 的作图结果。膜天平只用来测得 C_{12} 酸的数据。链更短的化合物为可溶性，故测量其表面张力来进行研究，并利用即将在§7.8中讨论的 Gibbs 公式做出解释。关于此图要指出的主要一点，是它和三维气体的类似图极为相似。低压下出现负偏差，且随烷基链长之增加而变得更为显著。和气体一样，这可以归因于分子间的相吸作用，且相吸

效应随链长增加而增强。压强更高时，偏差趋向于变正。这和气体的排除体积效应相类似，所不同者对于二度空间则是排除面积。

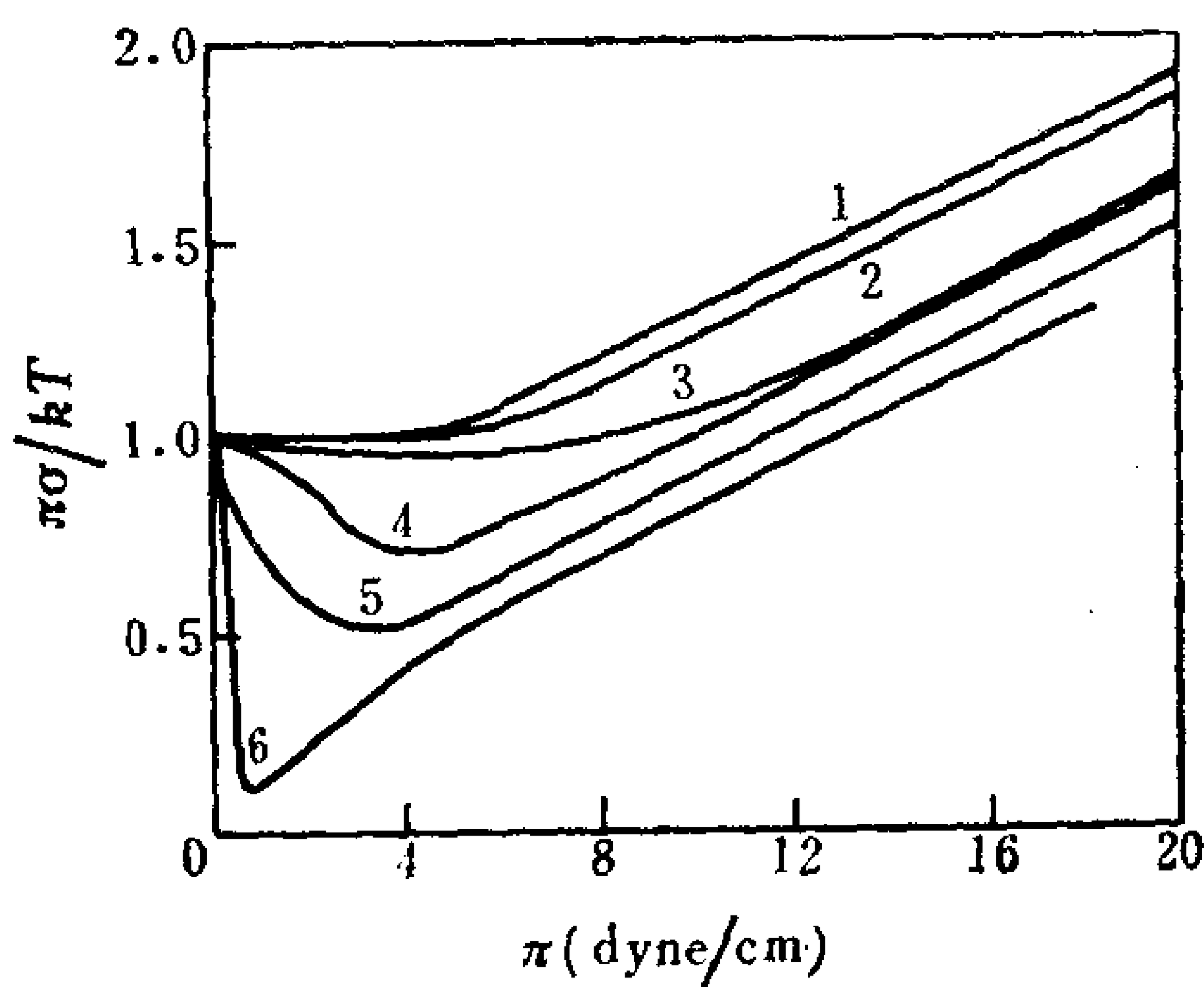


图7.7 正烷基羧酸的 $\pi\sigma/kT$ 对 π 作图结果
1—C_4，2—C_5，3—C_6，4—C_8，5—C_{10}和6—C_{12}
[数据引自N.K.Adam, *Chem.Rev*.3:172(1926).]

下面，让我们回到图7.5讨论 L_1 段和 L_1-G 段的特征。L_1段称作液态，或者更为通用的称呼是液态扩张态，以与液态凝聚态 L_2 相区别。L_1-G 段是个二相区，即气态与液态扩张态平衡共存。

图7.5中 L_1-G 段为水平线，在各方面都和大块物质的相应特征相类似。在一定温度下有一个恒压区域，在此区域内发生显著的压缩。出现 L_1-G 平衡时的膜压强，称做膜的蒸气压 π_v。和气态本身相类似，L_1-G 平衡在很低的压强下出现。以十四醇为例，它的二维蒸气压在15℃时为 0.11dyne/cm。

记住 π_v 的含义很重要，它是专门指两个表面状态间的平衡。存在着把 π_v 和第六章介绍的平衡铺展压强 π_e 混为一谈的危险。π_e 是表面上有多余的大块物质存在时平衡膜的压强。在底面上有一体相存在时，对 Young 方程的改正[式(6.71)]要牵涉到平衡铺展压强。在15℃时十四醇的平衡铺展压强约为 45dyne/cm，

故 π_e 与 π_v 是全然不同的。

用类似于 Clapeyron 公式的关系式，分析 π_v 随温度的变化关系，可以得出二度空间的气化热。得到的二维气化热数值更接近于象是体相烃的数值，而不象是极性分子的数值。这样我们可以假定，表面转变中的大部分变化牵涉到分子的碳氢尾巴，而不是极性头。

最后要注意：高于某一温度，L_1-G 区域即告消失，此温度是液-气平衡的临界温度的二维同义量。

由于我们至今讨论的表面态是在很低的压强下观察到的，对这些表面态的观测有困难，在实验上相对讲也不重要。不过，对这些表面状态比较容易理解，因此在介绍表面状态的概念时，它们可以起很好的作用。图7.5中的液态扩张态 L_1 是我们要讨论的第一个凝聚态。因为它的低压侧是具有临界温度的二相区，所以很容易把 L_1 状态和体相液态相比拟。只有在很低的压强下才观察到气态性质，因而如图中虚线所示，很容易把 L_1 态的等温线外延，得到 $\pi=0$ 处的数值。两亲分子带有饱和非支化R基时，这一截距是在45至 55 $Å^2$ 范围内。我们用符号 $\sigma_{L_1}^0$ 代表这个状态（下标 L_1）下每个分子的极限面积（上标0）。有支链或双键存在时，特别是顺式构型，此极限面积值变大。

对液态扩张态精确的结构细节在分子水平上还沒有完全弄明白，但是有几点带普遍性的结论可认为是正确的。$\sigma_{L_1}^0$ 的数值是两亲分子对表面呈垂直取向时的实际截面积的几倍。可是，每个分子的面积和倘若整个尾巴能沿着表面自由运动时所允许的面积相比，则要小得多。图7.6(b)代表在分子水平上处于 L_1 态的表面的模型。图中碳氢链的一部分平躺于表面，有一部分则举离表面平面。处于表面上的那部分尾巴规定了每个分子的有效面积。不论是这部分面积，还是伸出表面的那部分链长对各个分子都不一样，所以 $\sigma_{L_1}^0$ 的实验值是个平均值。此外，沒有和底液接触的那些链段之间会有相当大的侧向相互作用。

L_1 状态的压缩性，预期要比气态的低得多，但也还不是不可压缩的，因为把更多的 CH_2 基团挤压出来，使之与水脱离接触，即可改变每个分子的平均面积。

经过充分压缩，L_1 态的等温线出现突然的转折而进入另一种状态，它叫做中间态或转变态，即图7.5中的 I 。鉴于等温线的这一转折极为分明，这种情况一开始也许可以认为是另一种两相平衡。再进一步压缩时，可以发现另外还有一种或更多的状态，其压缩性比液态扩张态低得多。考虑到这一点，这就格外令人发生兴趣。不过，区域 I 肯定不是一级相转变所要求的水平线。事实上，中间态受极度压缩时，等温线上不连续性几乎不存在。图7.8所示是十四酸在 0.01M HCl 底液上的一组实验等温线，

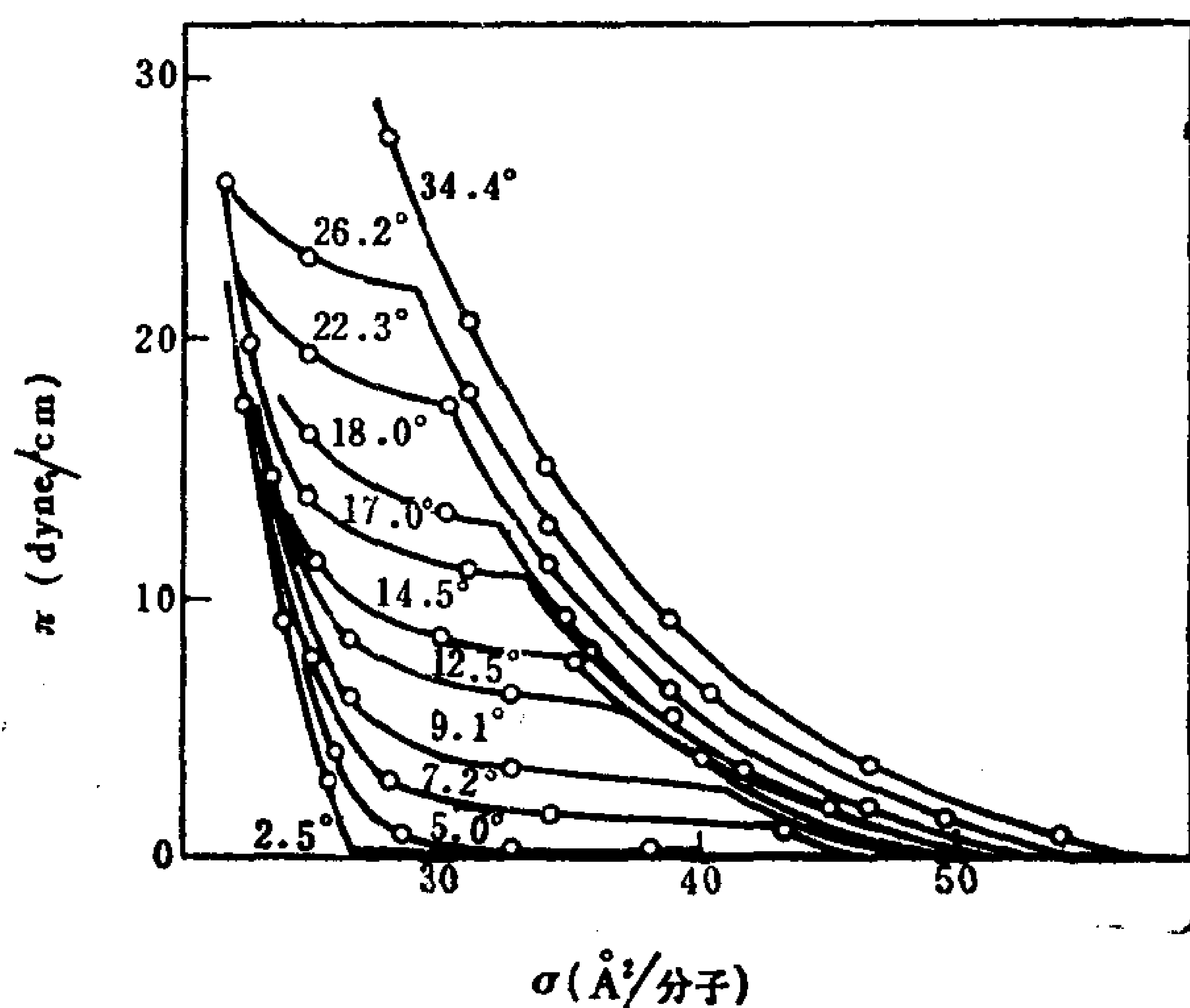


图7.8　不同温度下，棕榈酸在0.01MHCl上的 π 对 σ 作图。图中所示是L_1，I，和L_2态。〔N.K.Adam and C. Jessop, *Proc.Roy.Soc.* A112:364(1926).〕

HCl 底液使得十四酸不电离。这些等温线特别清楚地展示出 I 区域，并且显示出 I 区域的特征很有规律地变化着。

目前，对转变态从分子角度还沒有完全令人满意的解释。提出了两种解释，其中心是下面一些想法。一种想法是中间态区域一开始，就开始形成垂直取向链的密堆积群。另一种想法是在窄的温度范围内，在这一区域内构型的自由度数目在经受变化。

如果在等溫下仍继续减小不溶性单层的面积，膜的压缩性最终变得很低。由于压缩性低，在这些低 σ 值下观察到的状态称做凝聚态。一般说来，等溫线基本上呈直线，可是如图7.5所示，当 π 增大时，等溫线的斜率可以呈现有明确含义的变化。这两个直线段中，扩展较大（相对地讲）的叫做液态凝聚态 L_2，扩展较小的称做固态 S。从这些状态的低压缩性显然可以看出，L_2态和 S 态都是靠很强的分子间力结合在一起的，以致于相对讲和膜压强是无关的。由于等溫线的这些部分接近于线性，很容易将这两个区域外延，得到它们在 $\pi=0$处的数值。固态凝聚膜和液态凝聚膜的截距（分别为 σ_S^0 和 $\sigma_{L_2}^0$)略有差别。醇类的 $\sigma_{L_2}^0$ 值约为 22 Å^2，羧酸类约为25 Å^2，和碳氢链的长度多少是无关的。截距 σ_S^0 的数值约是20 Å^2，和链长及头的本性这二者都无关。凝聚态（L_2 或 S）的膜压强和两亲分子的平衡铺展压强的量级相同。

对于凝聚态 L_2 和 S，提出分子解释也是可能的。这二者的 σ^0 值接近于分子对表面垂直取向时实际的分子横截面值。这两个区域的差别看来更多地是牵涉到分子的极性部分，而不是其碳氢链；对于更为扩展的状态而言，碳氢链则更为重要。σ_S^0和 $\sigma_{L_2}^0$间的差别，可能涉及到头的更有效堆积，或者涉及到比较特殊的侧向相互作用（譬如通过氢键）。图 7.6(c)和7.6(d)分别是 L_2 态和 S 态的模型，说明堆积效率是怎样不同的。对于饱和正烷基化合物的单层所观测到的 σ^0 值，比起用X射线衍射方法测定体相固态的这些化合物所得到的密堆积横截面值，只是稍大些。

再进一步压缩，终于导致膜的破裂。膜发生破裂时的压强 π_c 处于平衡铺展压强的附近。图7.6(e)示意表示膜的这种破裂可能是怎样发生的。

此图表示了由高度有序的聚集体构成的表面的受压挤出情形。此高度有序的聚集体可以看成是体相质点的核心，这似乎是相当合理的。倘若破裂标志着两亲物质以体相形式出现，那末破裂的压强和平衡铺展压强应该是相同的。但这里遇到一个相当复杂的情况。破裂压强对膜的压缩速度极为敏感。这说明是非平衡条件，表明在达到热力学平衡有困难这点上，二维固相也类似于三维固体。

总之必须再次强调，不溶性单层具有丰富多采的性质。文献中报导的有些现象，多半是由于杂质或者非平衡条件引起的假象。另一些现象很可能是些独特的效应，只是对很特殊的体系才适用。这一节的叙述性材料对等温线上的各个段，从现象和模型两个方面提供了有关的说明。这些模型最起码能起到这样的教学效果，即帮助学生记住一大堆原来多半是不熟悉的事实，但这些模型充其量也不过是为定量地了解这些现象提供基础。下一节，我们将进一步定量地考察气态的模型。

§7.5 单层的气态模型

提出和阐明不溶性单层的气态模型并不困难。其论点和三维气体的分子运动论中阐述的相类似，并且得出同样吸引人的结果。但是，问题是模型的许多假设对于单层来说，远不如象体相气体那样显得合理。为明白这一点，简要回顾一下推导看来是必要的。

我们设想，表面上有一个单个分子在两个起限制作用的挡片之间来回弹射。如果我们规定其运动方向为 x 方向，分子的速度为 v_x，则每次碰撞（假定是弹性碰撞）的动量变化是

$$\frac{\Delta(\text{动量})}{\text{碰撞}} = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x \qquad (8)$$

式中，m 是分子的质量。若挡片之间的距离是 l，则对同一个壁

接连两次碰撞的时间间隔可表示为

$$\frac{\text{消逝的时间}}{\text{碰撞}}=\frac{2l}{v_x} \tag{9}$$

因为分子在回到同一位置以前，必须走过二倍于挡片间的距离。碰撞时分子所施加的力等于动量的变化率，后者等于式（8）与式（9）之比：

$$\frac{\Delta(\text{动量})}{\Delta(\text{时间})}=F_x=\frac{mv_x^2}{l} \tag{10}$$

此力除以它所作用于的边长，即变换成二维压强。假定分子摊到的表面面积是个正方形，这意味着此边长亦为 l。于是，这样一次碰撞对压强的贡献等于

$$\pi=\frac{F_x}{l}=\frac{mv_x^2}{l^2} \tag{11}$$

这一式子中，l^2 这个量显然代表分子所能摊到的面积。

因为压强是各向同性，我们可以假定作用在这些垂直挡片上的力是相同的。因此，若表面上有N个分子，其行为宛如有$N/2$个分子将式（11）给定的压强施加到垂直于x方向的挡片上，余下的$N/2$个分子将同样大小的压强作用于另一个方向上。就是说，对含有N个分子的表面而言，

$$\pi A=\frac{N}{2}m\overline{v^2}=N(\overline{\mathrm{KE}}) \tag{12}$$

式（12）采用了速度的方均值，是考虑到分子的速度有个分布。对于此种情形要用到的平均方法的性质，在物理化学中都已确定。我们从物理化学还知道，每个分子的平均动能$(\overline{\mathrm{KE}})$在每个自由度上是

$$\frac{\overline{\mathrm{KE}}}{\text{自由度}}=\frac{1}{2}kT \tag{13}$$

因为分子在表面上有二个平动自由度，式（12）与（13）可以合并成

$$\pi \frac{A}{N} = \pi\sigma = kT \tag{14}$$

此式也就是式（6）。

上述推导是三维情形在二度空间的直接类推，得出的结果可以说明实验事实。从实用观点，这是非常成功的。但是，式(13)根据的理论假设之一是平动的诸量子态彼此非常接近，因而有理由将其处理成连续的，而不是离散的。对于气体，毫无疑问这是正确的。对于一个两亲分子，分子的极性头和水相底液接触，还与之相互作用，这就有点难说了。过一会我们将看到，可以有完全不同的方式来考察式（14），它沒有这样的缺点。

我们在前面指出过，式（14）之能用于不溶性单层，严格限于很低的π值。图7.7表明，随着π的增大，对式（14）的偏差和对非理想气体观察到的情形十分相似。具体地说，与体相气体中排除体积效应相关连的正偏差以及与分子间吸引有关的负偏差都能观察到。人们可能很想采用类似于范德华公式中所用的方式，对非理想性的这两项原因将式（14）修正：

$$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^2}\right)(\sigma - b) = kT \tag{15}$$

式中，a与b是范德华常数的二维相似量。请注意：每个分子的排除面积b从概念上讲相当于是σ^0，可是σ_{L1}^0、σ_{L2}^0和σ_S^0中哪个值与数据最为相符，却不能事前预言之。

通常认为范德华方程从有三个实根变为有一个实根的溫度，就是临界溫度。同样，式(15)可以认为是把单层的气态(G)和液态扩张态(L_1)二者连接起来，它们之间的转变也表现为临界点。然而，统计力学表明：范德华常数“a”明显地忽略了定向效应对气体能量的任何影响。可是，很难想像不溶性单层的性质和定向作用是无关的。因此，用这种方式来修正式(14)以扩大其应用范围会遇到困难。归根结底，二维状态方程的全部缺点看来是集中在方程忽略了底液的影响或者对底液考虑不够充分。

考察单层的另一种方式，是把单层看成是二度空间的二元溶液，而不是单组分的二维相。这种处理方法的好处，是它确实承认底液之存在，并认为底液对单层的全部性质都起一定的作用。尽管热力学用于二维溶液已有大批的工作，在这里我们只考虑其一个方面。我们将把膜压强当做渗透压的二维同义量来进行考察。大家还记得，π、V、n 与 T 间的关系和理想气体定律是一样的[式(4.37)]，至少对低渗透压的情形是如此。恐怕这样来解释膜压强终究还不是离题太远。

在第四章我们曾看到，任何渗透压实验的核心是个半透膜，即允许溶剂通过而不让溶质通过。Langmuir 天平的浮片可以起到这种作用。盖有单层的那部分表面可看成是二维溶液，而干净表面是二维溶剂。溶剂通过体相底液无疑可以从一个区域转移到另一个区域。(记住：隔开的机制和平衡渗透压毫无关系)。可是，不溶性溶质却受到浮片的约束。

达到渗透平衡时，膜两边溶剂的化学势必须相等。对于二度空间的类似情形，浮片两侧水的 μ_1 也应该相等。溶质之存在降低溶剂的化学势，但多出的压强使之得到补偿。因此，照式(4.32)类推，我们写成

$$\mu_{1s}^{0}=\mu_{1s}^{0}+RT\ln a_{1s}+\int_{0}^{\pi}\bar{A}_{1}dp \tag{16}$$

式中，下标 s 表示表面，下标 1 指的是溶剂。假定溶剂的偏摩尔面积 $\bar{A}_1$ 与 π 无关，式(16)可以积分得到

$$-RT\ln a_{1s}=\pi\bar{A}_{1} \tag{17}$$

对于理想溶液(稀溶液)，可以用摩尔分数 x_{1s} 代替活度。对二组分的表面溶液，x_{1s} 等于 $1-x_{2s}$。对数通常可展开成幂级数(附录 A)。经过这些替换后得到

$$RTx_{2s}=\pi\bar{A}_{1} \tag{18}$$

此即式(4.36)的二维公式。最后，还必须把表面摩尔分数和溶剂的摩尔面积化为大家更加熟悉的变量。

表面摩尔分数完全类似于体相摩尔分数，即

$$x_{2s}=\frac{n_{2s}}{n_{1s}+n_{2s}}=\frac{N_{2s}}{N_{1s}+N_{2s}} \tag{19}$$

其中，n 项是摩尔数，N项是分子数。对稀的表面溶液，即扩展的单层而言，$N_{1s}\gg N_{2s}$；所以，

$$x_{2s}\simeq\frac{N_{2s}}{N_{1s}} \tag{20}$$

表面的总面积可以写为

$$A_{T}=n_{1s}A_{1}+n_{2s}\bar{A}_{2}=N_{1s}\sigma_{1}^{0}+N_{2s}\sigma_{2}^{0} \tag{21}$$

将这些不同的关系式用之于式(18)，可导出下述结果，它适用于低的膜渗透压：

$$\pi(A_{T}-N_{2s}\sigma_{2}^{0})=n_{2s}RT=N_{2s}kT \tag{22}$$

两边都除以 N_{2s}，将总面积表示为单个溶质分子之面积，得到

$$\pi(\sigma-\sigma_{2}^{0})=kT \tag{23}$$

如果 $\sigma>\sigma_{2}^{0}$，式(23)显然就是二维理想气体定律。式(23)中包含有σ_{2}^{0}项，代表式(15)所做的修正的一部分。当然，表面的这一模型并不比分子运动论中采用的单组分气体模型更成功；不过，这一模型的确注意到底液作为单层整体的一部分所起的作用。在第四章我们曾看到，讨论渗透平衡时也可以把溶液的非理想性考虑在内。进一步按这一途径处理下去，结果导致相分离概念，即形成两个不混溶的表面溶液。

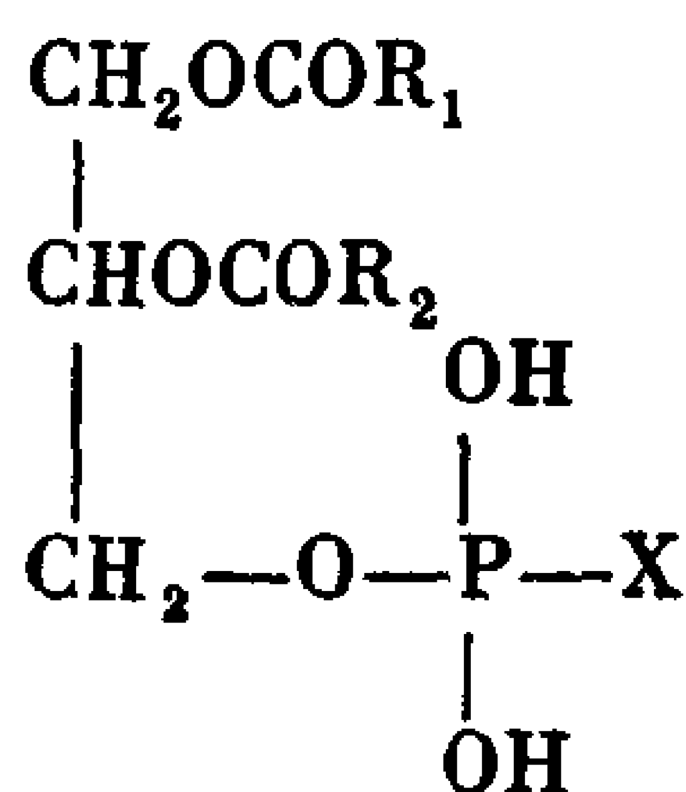
总起来说，我们看到不溶性单层或者可以看成是单组分的二维相例子，或者看成是二组分的二维溶液。前一种模型多少要简单些，往往能够满足要求。后一种模型虽然较复杂，但更符合实际。虽然我们的兴趣所在是单层，但我们不应该忽视这样的事实：没有水相做底液，任何一种单层现象也就不存在了。

§7.6 不溶性单层的应用

在这一节，我们将简要叙述不溶性单层的两个应用领域：作

为细胞膜研究的模型体系和作为水蒸发阻止剂。

细胞壁不仅刻划细胞的外形，它还具有多种多样的功能。分子生物学的相当一部分兴趣集中在这些生物膜和其他生物膜的这个或那个方面上。生物膜的化学成分已知包括有磷脂，甾醇和蛋白质。细胞膜脂质是磷脂酸的衍生物，其结构通式为：



其中，R_1 与 R_2 是 C_{14} 至 C_{20} 羧酸，有时是不饱和酸。油酸和软脂酸是这些位置上最常见的取代基。一般常见的 X 取代基是乙醇胺，$—O—(CH_2)_2—NH_2$ 和胆碱，$—O—(CH_2)_2—N^+(CH_3)_3$；磷脂酰胆碱也叫卵磷脂。这些物质形成不溶性单层，它具有许多§7.4中描述的一般特征。

现时普遍接受生物膜的基本结构是一双分子层，由尾对尾堆积排列的两个定向单层构成，在其他方面则和图7.6(e)中简略表示的破裂单层的挤出部分相类似。对膜蛋白质的排列还不很明了，其中许多膜蛋白质起着酶的作用。有一种模型认为蛋白质是无序地嵌布在脂质基体中，如图7.9所示。另一种观点是蛋白质分子在双分子脂膜的两侧成层状，从而构成多层排列。不论是哪个模型正确，显然这些膜的固有功能和这些(实质为)二维溶液的化学是有联系的。

这些体系显然比刚讨论的简单的两亲单层复杂得多，但后者却理想地适合于做生物体系中膜的模型。现在来考察下面的例子，说明这个原理。

大家知道，在培养物中生长的哺乳动物正常细胞显示出接触抑制；就是说，细胞盖住培养物表面后即停止分裂。另一方面，

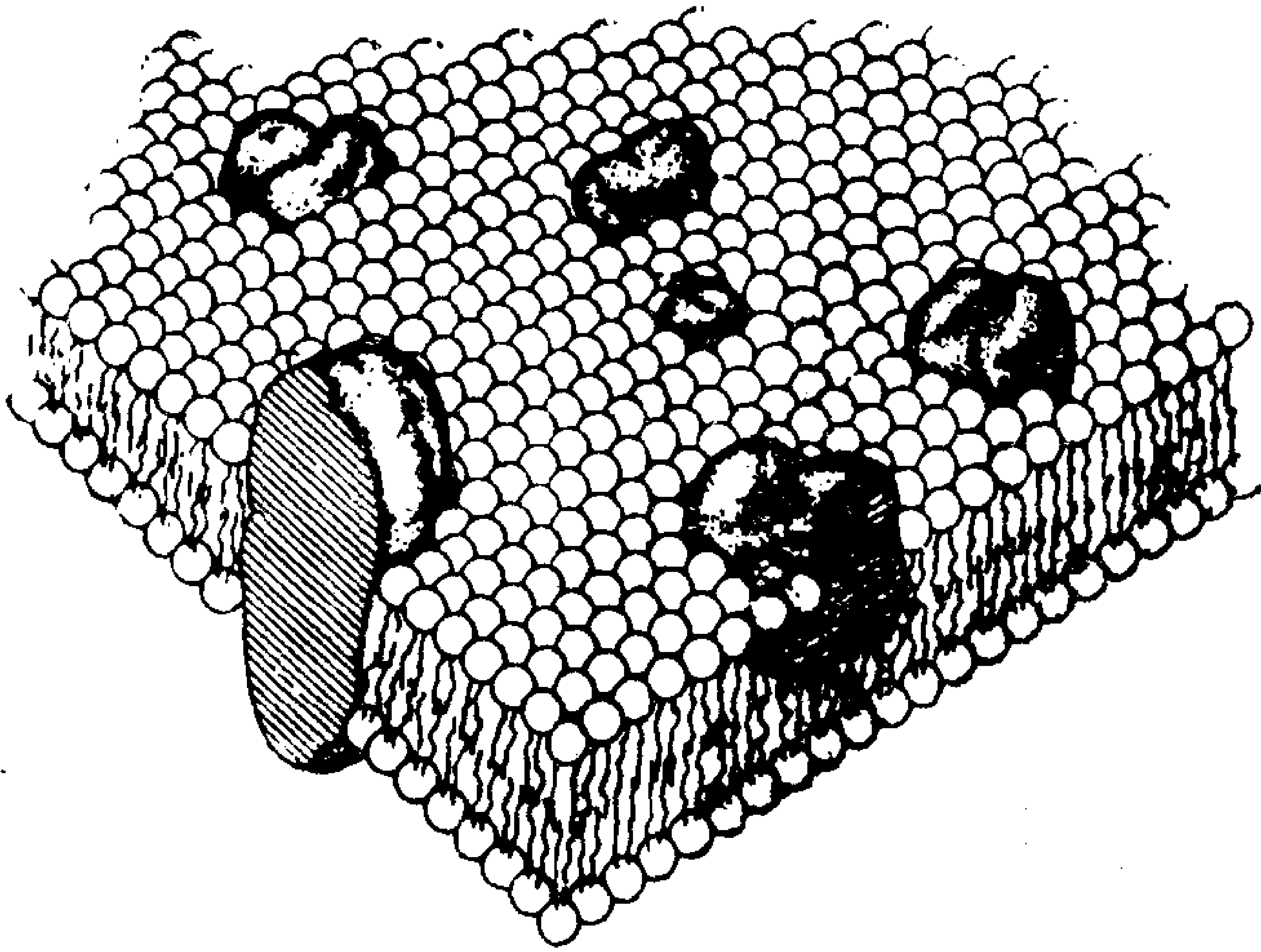


图7.9 生物膜的示意图

两亲的磷脂分子形成双分子层，其中嵌布着蛋白质分子。[转载自 S. J. Singer and G. L. Nicolson, *Science* 175:720 (1972).]

恶性细胞则缺少这种抑制作用，其分裂超出正常的限度。人们对这一变化的机理显然是很感兴趣的。根据图7.9所示膜的模型以及各种单层概念，一种可能的机理也许如下述那样发生作用：正常细胞壁上的某些分子由于某种原因起着“感受器”的作用，它们向分裂着的细胞回授关于细胞密度的信息。这些分子在细胞表面上也许是无序分布的。在构成膜的二维溶液中的相变可以导致这些感受器聚集成浓斑点，从而使这种抑制机理的效率消失，或至少是使之降低。也还知道，恶性细胞靠结合醣的植物凝集素而显示出增强了的凝集作用。因二维相转变引起的醣结合位置的聚集也可以解释这一观察结果。自单层研究我们已经看到，这样的二维相变确实是存在的。一个膜在化学上的较小变化可以产生很不一样的相，并在生物学上带来很重要的后果。

上面所述纯粹是推测性的，其意图是指出单层的物理化学和反应化学(根据它们提供的原始资料，提出了细胞膜是双分子层

结构)有助于继续深入了解膜的结构与功能。

不溶性单层的一项更加具体的应用是用来阻止水蒸发。特别是在世界上的干旱地区，湖泊及水库中的水的蒸发构成了这一重要资源的巨大损失。在某些情况下，这些水源因蒸发引起的水位变化，每月可多达一英尺。蓄水量的常用单位是英亩-英尺，即覆盖面积为一英亩，深度为一英尺时的水的容积，它大约等于一百万加仑的三分之一。

对不溶性单层减少蒸发作用的效果，在实验室和在野外都已进行了大量的研究。在1960年的一次美国化学会讨论会上，专门讨论了这个专题;那次讨论会的报告集已由 LaMer编辑刊行[6]。

进行这方面的实验室研究时，在紧挨膜天平表面的地方悬挂一个盛有干燥剂的多孔盒子。在不同时间进行称重，以测定吸水速率。用这种方法可以测量出蒸发抑止量随膜压强的变化关系，还可以和用同一方法测定的单层其他性质联系起来。同预料的一样，对于能够促使膜的内聚性最强，膜压强显著的高以及属于直链化合物的那几种情况，单层对蒸发的阻力可得到提高。

为了适合于在野外使用，单层物质必须具有如下一些性质：

1. 必须容易铺展；因多半是块状物质，所以最好是有高π_e值。
2. 因为表面波动会使单层破裂，膜应该能自已愈合。这意味着希望膜是由粘性单层，而不是刚性单层构成。
3. 必须费用便宜，意思是实际上可以利用天然产的混合物形成性能良好的膜。
4. 必须无毒性，对水生生物没有其他的有害影响。

对十六醇和十八醇已经做了广泛的研究，并已证明它们对阻止蒸发很有效。用船把市售级的醇粉末样品撒在湖面上，或是从浮动撒布器连续加入醇浆，这些是现已用于施布这些单层的方法之中的两种。风吹的情况和水鸟的活动对单层稳定性有很大的影响，因而显著地影响到单层药剂应予重播的频率。但是，用药频率难得每天每英亩超过0.5磅，故所用材料的费用不会太大。

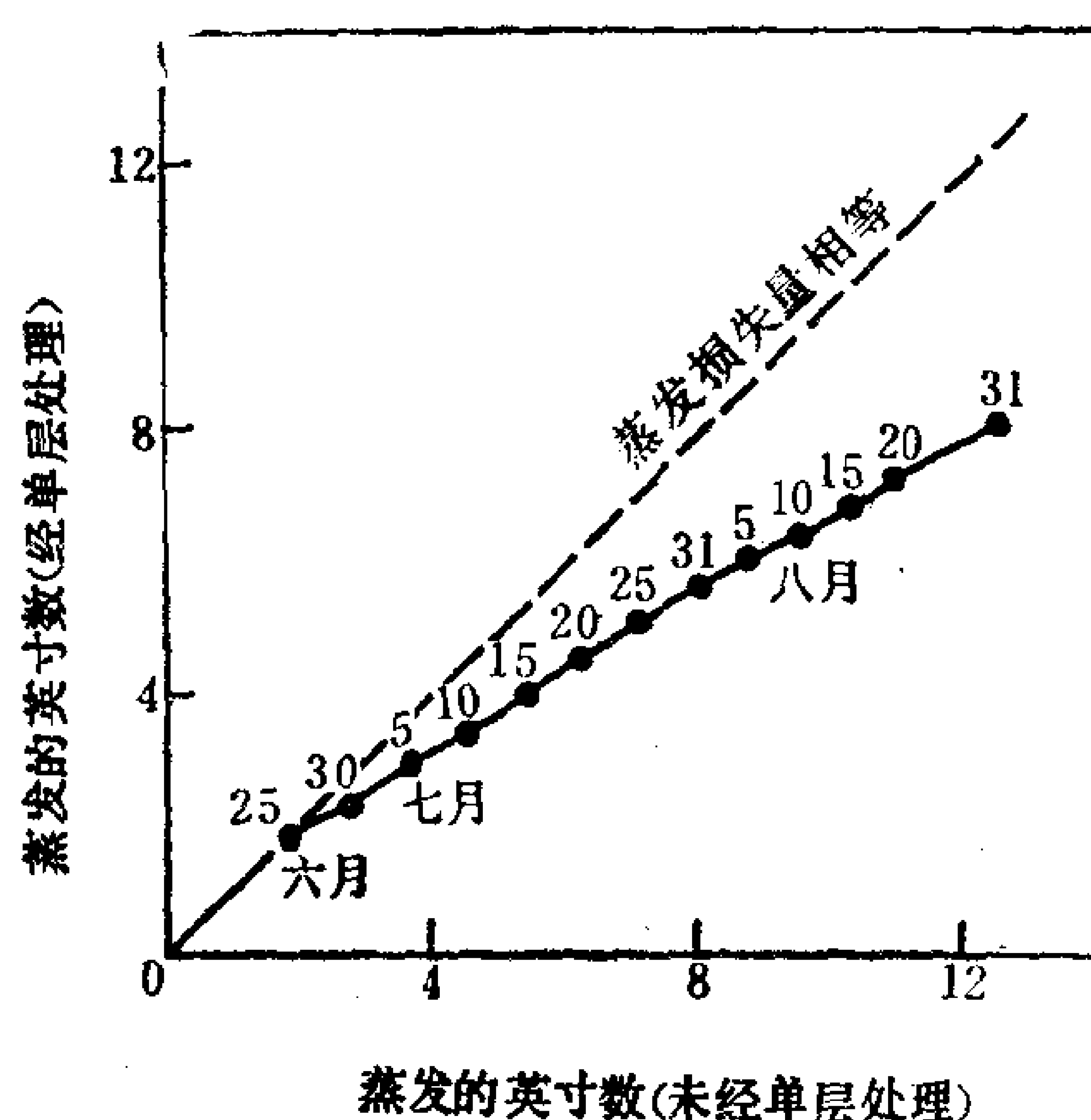


图7.10　1957年夏季期间，相邻二湖水位的对比。纵坐标表示覆盖有单层的湖之水位；横坐标表示未经处理的湖（引自LaMer编的报告集[6]中W.J.Roberts一文）。

此种野外处理效果如何，可以自图7.10中看出。此图对伊利诺斯的两个相邻小湖因蒸发丢失的水量做了比较。于1957年六月末，开始用市售十六醇处理北湖(纵坐标)；未经处理的南湖则作为对照(横坐标)。处理前，如同图中45°线表示的那样，两湖的蒸发损失量相同。但是，处理开始之后，北湖水的损失量明显落在南湖的后面。截止到夏季末，观测到水的损失量相差约为40%。这相当于每使用一磅十六醇可以少蒸发掉约7600加仑的水。对于缺水地区，例如美国西南部，以色列和澳大利亚西部，这样的水源保持是非常有价值的。对于改进此项技术效率的方法，仍在继续研究之中。

§7.7　自溶液的吸附与Gibbs公式

直到现在，我们只讨论了不溶性单层。虽然不溶性单层表现出的性质复杂，但具有概念上的简单性——局限于界面。但是，

我们已经注意到，即使在不溶性单层的情形，对底液也不应该忽视。讨论可溶性单层时，对毗邻体相之重要性的考虑甚至处于更加突出的地位。这时，吸附物质在确定界面的那两个体相中或其中一个体相中具有可观的溶度。

作为对相平衡研究的一部分，Gibbs 对 这种情况做了处理。假定我们考虑有 α 与 β 两个相和隔开它们的表面 s 处于平衡。对于如此构成的体系，我们可以写成

$$G = G^{\alpha} + G^{\beta} + G^{s} \tag{24}$$

式中，上标表示每一类别的贡献。对体相来说，

$$G = E + pV - TS + \sum_{i} \mu_i n_i \tag{25}$$

其中的化学势项是所有组分 i 的加和。在G^s的相应表示式中，用面积项代替体积项，即

$$G^{s} = E^{s} + \gamma A - TS^{s} + \sum_{i} \mu_i n_i \tag{26}$$

将式(25)与(26)代入式(24)中，并求全导数得到

$$dG = \sum_{\alpha,\beta,s} \Big(dE + pdV + Vdp - TdS - SdT + \sum_{i} \mu_i dn_i + \sum_{i} n_i d\mu_i \Big) + Ad\gamma + \gamma dA \tag{27}$$

对于可逆过程，

$$dE = \delta q - \delta w = \sum_{\alpha,\beta,s} dE$$

$$= \sum_{\alpha,\beta,s} [TdS - (pdV + \delta w_{非pV})] \tag{28}$$

将此项结果代入式(27)，得到

$$dG = \sum_{\alpha,\beta,s} \Big(Vdp - SdT + \sum_{i} \mu_i dn_i$$

$$+\sum_i n_i d\mu_i - \delta w_{非pV}\Big) + Ad\gamma + \gamma dA \qquad (29)$$

如同我们在第六章看到的[式(6.15)]：讨论对象为表面能时，γdA 这个量可看作是非压强/体积功。根据这一考虑，式(29)可进一步简化成为

$$dG = \sum_{\alpha,\beta,s}\Big(Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$+\sum_i n_i d\mu_i\Big) + Ad\gamma \qquad (30)$$

此刻，可以引入物理化学中另一个有名的关系式：

$$dG = Vdp - SdT - \sum_i \mu_i dn_i \qquad (31)$$

把式(31)应用于体相与表面，所得结果自式(30)中扣除之，得到

$$\sum_i n_i^\alpha d\mu_i + \sum_i n_i^\beta d\mu_i + \sum_i n_i^s d\mu_i + Ad\gamma = 0 \qquad (32)$$

如果只考虑一相，式(24)诸项中只需要一项，并且式(32)的诸体相加和项中只留下一项。此种情形下得到的结果即为著名的 Gibbs-Duhem 方程：

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \qquad (33)$$

自物理化学大家还记得，测量出二元溶液中某一组分的活度，自这个关系式可以求出另一个组分的活度。

利用 Gibbs-Duhem 公式，我们可以消去式(32)中的诸体相项而写成

$$\sum_i n_i^s d\mu_i + Ad\gamma = 0 \qquad (34)$$

此即Gibbs吸附公式，它把γ和界面中诸组分的摩尔数及化学势联系起来。在随后的讨论中，我们将只考虑二组分体系，并把溶剂

(通常是水)看作是组分1；溶质是组分2。根据这一规定，式(34)变成

$$n_1^s d\mu_1 + n_2^s d\mu_2 + A d\gamma = 0 \tag{35}$$

为方便计，式(35)中各项都除以A，得到

$$d\gamma = -\frac{n_1^s}{A} d\mu_1 - \frac{n_2^s}{A} d\mu_2 \tag{36}$$

n_i^s/A这个量叫作组分i的表面过剩量，并用符号Γ_i表示之：

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{A} \tag{37}$$

采用这一符号后，式(36)变成

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \tag{38}$$

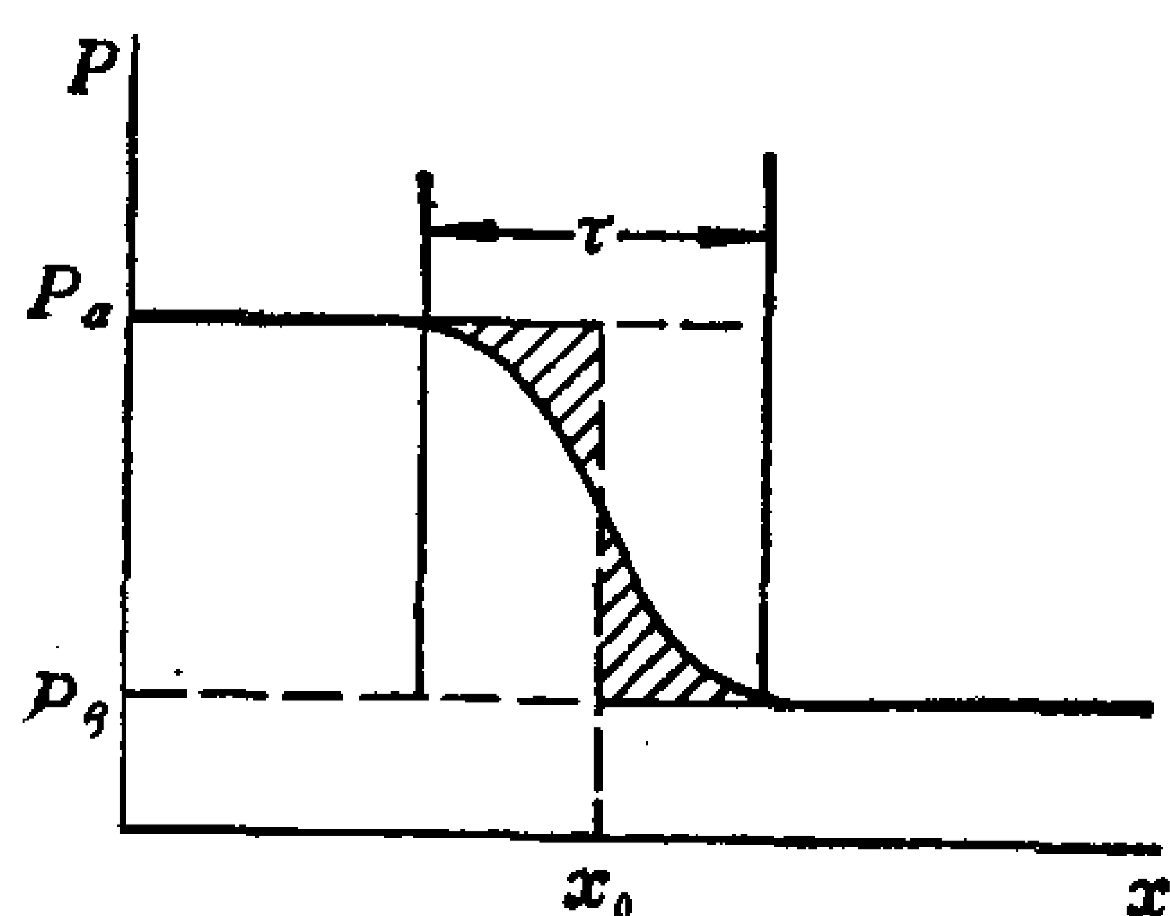


图7.11 α，β两相间界面附近处，某项通性P随表面之垂直距离所起的变化。

在进一步讨论之前，必须先分析一下表面过剩概念的含义是什么。为此，为方便起见，我们来考虑从α相移向β相时某项通性P所起的变化。变化情况用图7.11示意表示，图中x是垂直于界面量得的距离。此图用的标度可以显示出分子水平上的变化。界面不是数学意义上的面，而是厚度为τ的区，穿过此区体系性质从表征α相的数值变为β相的特征值。尽管如此，我们通常规定表面是沒有体积的，而将其看成是好象α和β的性质一直适用到位于某一特定x值的某个分界面处。我们画出这样一个分界时，其位置x_0是在何处?

假定图7.11中实线代表性质P的实际变化情况。此项性质体相值的方形延伸部分代表假设表面厚度为零时的近似情形。于

是，x_0左边的阴影面积表示体系作为整体因延伸P_α引起的对P值的过高估计部分。同样，x_0右边的阴影面积表示因延伸P_β导致体系作为整体时对P的过低估计部分。原则上，“表面”可以位于这两个面积相互抵偿的x值处。就是说，x_0可以这样选择，即使得图中的两阴影面积相等。

麻烦也就出在这里！一般来说，图7.11中示意的图形型式随所考虑的各项性质而异。为此，我们可以选择x_0，使之对于一种性质这里讨论的抵偿得以实现，但同样这一条线会把其他一些性质的图形划分成不等的两部分。性质的“高估”部分和“低估”部分之差，是造成此项性质之“表面过剩”的原因。

从热力学观点出发——它不管分子水平上的细节，分界面可以放在τ范围内的任何x值处。x_0的实际位置取决于体系的哪些性质最适合于热力学求値这样一种考虑。更准确地说，数学上最不便处理的那项性质，可以通过选择x_0，使难处理量的表面过剩为零而消去。

举例来说，倘若图7.11中性质为G，分界面的位置恰使两阴影区相等，则G不存在表面过剩，即式(24)中最末一项为零。然而，和Gibbs自由能打交道很方便，故如此选择x_0不会特别有益。在此之前，我们沒有任何理由把物理相的表面等同于任何特定的数学表面。也就是说，在得出式(38)以前我们未曾这么做。现在情况多少有点不同。

假定图7.11代表的性质是某x值处单位面积的一薄层溶液中溶剂的摩尔数。在界面附近这个量显然将经受变化。虽然这是个有意义的量，我们决定选择x_0，使阴影面积相等。对分界面的这项安排意味着

$$\Gamma_1 = 0 \tag{39}$$

在这种情况下，式(38)变成

$$d\gamma = -\Gamma_2 d\mu_2 \tag{40}$$

现在由于人为规定数学表面的位置使得$\Gamma_1 = 0$，这就决定了Γ_2的物

理意义。也就是说，Γ_2等于描述溶质摩尔数的曲线上“高估”与“低估”面积之代数差，而这一曲线是在位置 x_0处划分的，致使溶剂的表面过剩为零。

刚才讨论的数学分界面是一个**参比平面**，而不是实际的物理界面，认清这一点很重要。这种情况所代表的物理含义可概括如下。将含有相同摩尔数的溶剂的两份溶液进行比较，其中一份取自表面区，另一份则来自体相溶液。来自表面的样液中溶质的摩尔数减去体相样液中溶质的摩尔数，按照这项规定，即得溶质表面过剩的摩尔数。此数量除以表面面积，等于Γ_2。为了强调在这项测定中组分 1 的表面过剩已选择为零，通常用符号Γ_2^1表示之。

自上述讨论显而易见，其表面过剩规定为零的性质是可以任意挑选的。这种选择取决于手边问题的实验上的或数学上的特点。选择一个组分的表面过剩摩尔数等于零，可以简化式(38)。规定好数学表面，从而使Γ_2为零也能达到同样的简化效果，但这样的选择显然会降低溶质的重要性。如果选择总摩尔数N，总体积V或者总重量W这样的性质，使其表面过剩为零，那末每种情形下Γ_1和Γ_2都是非零值(对于这三种规定，应分别看成是Γ^N，Γ^V或Γ^W)。最后要注意：表面“过剩”是个代数量，它可正可负，这取决于对 Γ 做出的规定。在文献中可以遇到很多种不同的实验方法，以测量“表面过剩”量；读者必须仔细弄清楚：在定义这些量时做了哪些规定。

式(40)是 Gibbs 公式的一种形式，也是一项重要结果，因为它提供了溶质的表面过剩和界面的表面张力间的关系。对于γ能够测定的体系，对γ的测量提供了一种求得表面过剩的方法。或许应该指出的是：建立吸附平衡需要一定时间，由此说明为什么动态方法(如滴的脱离)不便于测定溶液之γ。对于固体表面，γ不能直接测量。然而，如果能够测出被吸附的物质量，则通过式(40)，此吸附量可以和表面自由能之降低相联系。因此，为了明白和应用这个公式，懂得Γ_2的意义是非常必要的。

现在我们回过头来展开式(40)。化学势对活度的依赖关系是下述公式：

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln a_2 \tag{41}$$

将此结果应用于自溶液的吸附时，活度等于压强或浓度乘以活度系数 f。在恒定温度下将式(41)微分，得到

$$d\mu_2 = RT\frac{da_2}{a_2} = RT\,d\ln(fc) \tag{42}$$

用气体压强代替浓度，并依旧使用适当的活度系数，这个关系式亦可用于气体吸附。在下一章，我们将回过来讨论这一结果在气体吸附上的应用。

对于自稀溶液的吸附，活度系数接近于1，这时合并式(40)与(42)导出下述结果：

$$\Gamma_2^1 = -\frac{c}{RT}\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_T = -\frac{1}{2.303RT}\left(\frac{d\gamma}{d\log c}\right)_T \tag{43}$$

这一形式的 Gibbs 公式指出，以γ对浓度对数值(溶液为非理想时用活度对数值)作图之斜率是溶质表面过剩量的量度。亦须指出的是，在这里浓度单位的选择并不重要。

§7.8 Gibbs 公式：实验结果

水溶液与空气间界面的表面张力，通常表现为图7.12中示意表示的三种形式中的一种。曲线1与3表示的那种变化类型指示溶质是正吸附。因为 $d\gamma/dc$ 为负，因而 $d\gamma/d\ln c$ 也是负的，故此 Γ_2^1 必为正。另一方面，曲线2斜率为正，指示负的表面过剩或表面处溶质贫化。注意负吸附的数量也要比正吸附的小。

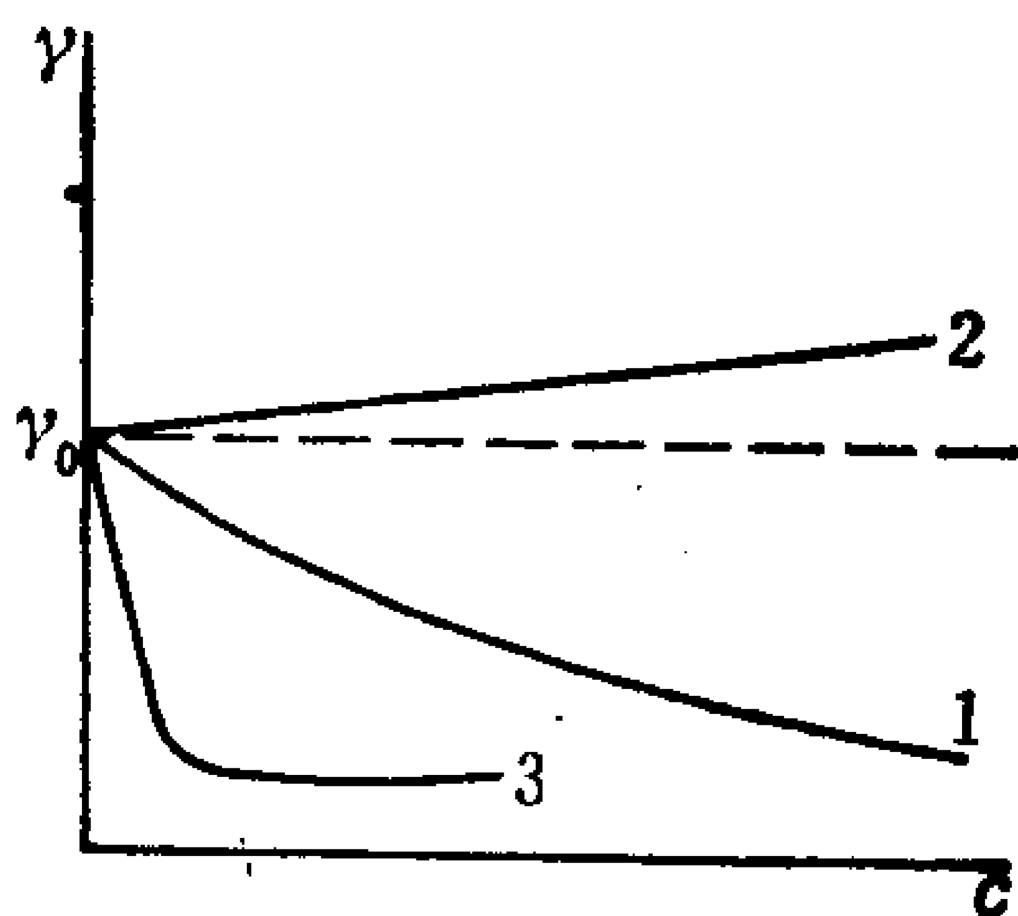


图7.12　水溶液的 γ 随 c 变化的三种类型：1—简单有机溶质；2—简单电解质；3—两亲溶质。

图7.12中，曲线1是大多数不电离的有机化合物特有的表面

张力变化类型；曲线 2 是无机电解质和高度水化的有机化合物的典型表现；曲线 3 表示的张力变化类型是可溶性两亲类物质，尤其是离子型两亲物质所显示的。曲线 3 上的转折点对这些化合物有代表性；但是其程度如此分明，只有对高度纯化过的化合物才能观察到。如有杂质存在，曲线在这一点显示出向下略有弯曲。所有这三条曲线都对应于比较稀的溶液。浓度更高时，吸附以外的效应可以导致偏离这些基本形式。关于在全组成范围内自二元溶液的吸附，我们在 § 7.11中还要稍加介绍。

对于 $c \to 0$ 的极限情形，曲线 1 可以用直线方程表示之：

$$\gamma = \gamma_0 - mc \tag{44}$$

m 是直线的最初斜率。这也就是

$$\pi = mc \tag{45}$$

自式(44)，得 $d\gamma/dc = -m$，自式(45)得 $c = \pi/m$；因此式(43)可以写成

$$\Gamma_2^1 = \frac{\pi}{RT} \tag{46}$$

回想式(37)给出的 Γ_2^1 的定义，我们看到：式(46)亦可写成

$$\pi A = n_2^s RT \tag{47}$$

即再次是二维理想气体定律！烷基链中碳原子数低于12的羧酸是用这个方法研究的，其结果在图 7.7 中介绍过。同样的分析也可用于图7.12中曲线 3 上的 $c \to 0$ 的那一段。

图7.12中曲线 2 指示，简单电解质是负的表面过剩。这意味着自表面区和体相区各取一份含有相同摩尔数溶剂的溶液，则取自体相区者所含溶质要比表面区的多。显然，表面处溶剂比体相中富化。考虑到离子的水化作用，对这一事实易于理解。水分子与离子广泛地相互作用，这可以部分解释水对离子型化合物具有极好的溶解性能。把一个离子直接移到空气-水界面上，需要可观的能量使离子部分地脱水。因此，进入溶液中时，在最初的以二、三个分子直径计的距离上，基本上将是一层纯水，离子被有

效地排除到这个区域之外。溶液的表面张力并非纯水的表面张力，而是比纯水稍高些，这是由于表面上溶质有点不足之故。其他的高度溶剂化的溶质，如蔗糖也显示这一效应。

图7.12中的曲线3主要适用于两亲类物质。大多数长链两亲分子为不溶性，除非分子中憎水的烷基部分为离子头或某个有适当极性的头[例如聚氧乙烯链—$(CH_2CH_2O)_n$—]所抵消。如同其不溶性对应物一样，这些物质甚至在低浓度下也形成一定向的单层。在曲线上转折点的低浓度一侧，γ对c的半对数图的直线性相当不错，说明在这个浓度区域内溶质的表面过剩为一恒量。图7.13表示由十二烷基链和六氧乙烯链(刚才给出的通式中$n=6$)组成的醚给出的属于类型3的一些实际的实验曲线图。25℃时图之斜率约为-16.7dyne/cm，它意味着

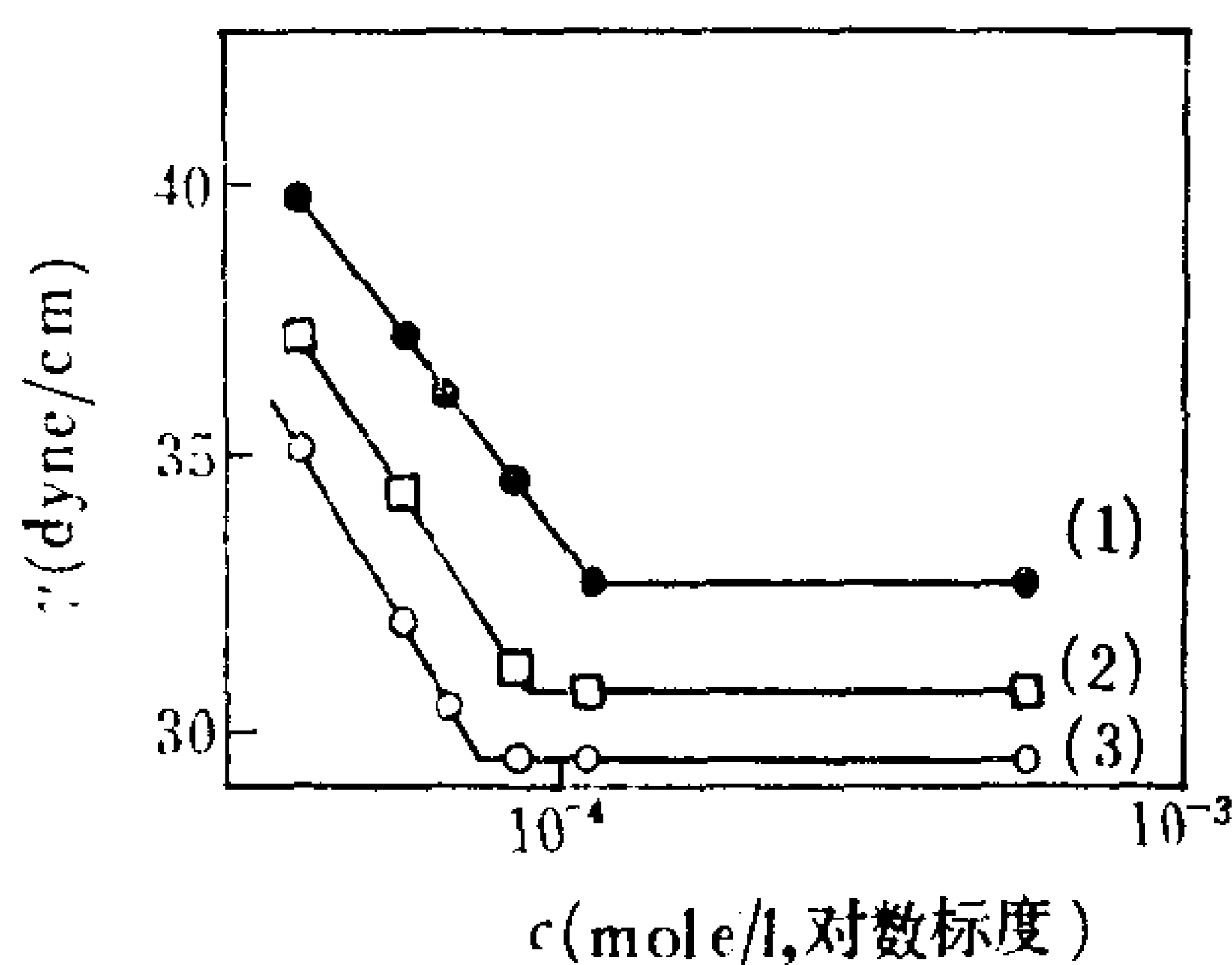


图7.13 十二烷基六氧乙烯醚的γ对$\log c$图 (1)15°C，(2) 25°C，(3) 35°C。[J.M.Corkill, J.F. Goodman, and R.H. Ottewill. *Trans. Faraday Soc.* 57: 1927 (1961).]

$$\Gamma_{\frac{1}{2}} = -\frac{-16.7}{(2.303)(8.31\times10^{7})(298)} = 2.93\times10^{-10}\text{mole/cm}^2 \tag{48}$$

或

$$\sigma = \frac{1\ \text{cm}^2}{2.93\times10^{-10}\text{mole}}\times\frac{1\ \text{mole}}{6.02\times10^{23}\text{分子}}\times\frac{10^{16}\ \text{Å}^2}{1\ \text{cm}^2}$$

$$= 56.7\ \text{Å}^2/\text{分子} \tag{49}$$

与前面曾讨论过的构成不溶性单层的简单两亲分子相比，这些溶

质分子的极性头要庞大笨重得多。考虑到醚氧原子的水化作用，这一点尤属确实无疑。因此，上述面积很可能代表高度凝聚的表面层。

曲线 3 上的转折点是可溶性两亲分子的这类图所特有的。我们将在下一节讨论此项特征的意义。然而，先来考虑两亲分子的离解对其吸附的影响是有益的，因为性能符合曲线 3 的化合物中有许多是电解质。我们将只考虑 1–1 价强电解质的情形；对于弱电解质，必须考虑其电离的平衡常数。

如果一离子型溶质完全电离成正、负离子，则其活度为

$$a_{MR} = a_M a_R \simeq c_M c_R \tag{50}$$

式中，下标 M 与 R 分别是指阳离子和两亲性阴离子。若阳离子是两亲类，则得到相似的结果。式(50)中包含的近似式适用于活度系数等于 1 的情形。将此结果代入式(43)得出

$$\Gamma_{MR}^{1} = -\frac{1}{2RT}\left(\frac{d\gamma}{d\ln c}\right)_T \tag{51}$$

此项结果暗中做了无其他电解质存在的假设。现在我们来考虑：当体系还含有和表面活性电解质有共同离子的非两亲电解质时，会出现什么情况。

倘若除 MR 外，有第二种电解质 MX 存在，则式(38)应写成

$$-d\gamma = \Gamma_M^1 d\mu_M + \Gamma_R^1 d\mu_R + \Gamma_X^1 d\mu_X \tag{52}$$

现在，表面电中性这项条件为

$$\Gamma_M^1 = \Gamma_R^1 + \Gamma_X^1 \tag{53}$$

故式(52)可以写为

$$-d\gamma = \Gamma_R^1(d\mu_M + d\mu_R) + \Gamma_X^1(d\mu_M + d\mu_X) \tag{54}$$

现在引用前面的一些结果，则这个结果可以得到简化。大家还记得图7.12中的曲线 2，由此我们得知，X^- 离子的表面过剩大概是个很小的负数。作为一级近似，我们令其等于零。经如此近似处理后，式(54)变成

$$-d\gamma \simeq \Gamma_{R}^{1}(d\mu_{M}+d\mu_{R})=\Gamma_{R}^{1}RT\left(\frac{dc_{M}}{c_{M}}+\frac{dc_{R}}{c_{R}}\right) \tag{55}$$

现在我们来考虑 MX 的浓度保持恒定并且远大于 MR 的总浓度时，MR 的浓度有小量的改变。在这样的条件下，$dc_{M}=dc_{R}$，并且 $c_{M}\gg c_{R}$；因此，$d\ln c_{M}\ll d\ln c_{R}$，且式(55)变成

$$-d\gamma=\Gamma_{R}^{1}(RTd\ln c) \tag{56}$$

这样，可以看到式(51)和(56)分别描述无电解质时和有压倒数量的电解质存在时 MR 的吸附作用。从这两项结果的不同显然可以看出，在解释实验结果时为了充分考虑电荷对单层状态的影响，在研究带电的单层时必须非常小心。

将这些结果和第四章讨论过的 Donnan 平衡相比较，式(51)与(56)间的差别即可定性地得到理解。两亲离子可以认为是被一个假想的膜限制在界面处，而简单离子当然可以透过这个假想膜。Donnan 平衡[式(4.64)]和电中性条件[式(4.66)]二者合起来，可以导出简单离子在体相与表面区的分配。如同我们在第四章看到的(例如，见表4.3)，当简单电解质的浓度增大时，受限制的物质表现得越来越象不带电似的。在第九章，我们将从统计观点，而不是从现象角度来研究分析离子在一带电表面附近的分布。

我们在前面已经指出，测量 γ 随浓度的变化关系是测定活动界面上某物质的表面过剩的一种方便的手段。考虑到电荷条件所造成的复杂情况，需要一种独立的方法来测量表面过剩，也就成为显而易见的了。已经研究出一些精巧的方法，包括将溶液表面刮下一薄层，并将其浓度与体相溶液的浓度进行比较。验证 Gibbs 公式的一项更为简单的方法涉及到利用同位素示踪表面活性剂。如果同位素发射低能量 β 粒子，那末 β 粒子在水中的射程很短。因此，刚好位于表面之上的探测器所计数的主要是源自表面区的发射。例如，氚(^{3}H)发射0.0186兆电子伏特的 β 粒子，在水中射

程仅约1.7×10^{-3}厘米，它意味着只是百分率为微不足道的β粒子在水中的行程可以超过这一数值。事实上，大多数粒子在比这还短的距离上就已被吸收掉。所以，在氚化表面活性剂水溶液上面探测到的^{3}H的β粒子多半是来源于约3微米以内的表面层。体相溶液对上述测量“本底”的贡献，可以利用已知其不被吸附的化合物中含有相同的同位素而得出。根据这样的实验，刚才叙述的那几类效应都已经研究过并已得到证实。

我们所讨论的表面活性物质是纯化过的，属研究用纯度级的材料。实际情况是，合成和纯化这样的表面活性剂，其费用过于昂贵。商品化的、大批量使用的材料不可避免地是混合物。商品表面活性剂，举例来说，来源于糖的脂化，或者烷基、芳基混合物的磺化。这样的混合物以五花八门的商品名称在市场上销售，并且往往是用数字或者字母作为标志的系列成员，每个系列大体上相当于一组同系物。表7.2列出了这些系列中几个具体成员的例子，同时对其所属类别的一般特征附有简要说明。

§7.9 胶束与临界胶束浓度

图7.12中曲线3有一个特性还未讨论过，此即低浓度处曲线斜率有个突变。图7.13不仅显示出这一特性，并且还表明对于一个特定的化合物，它是怎样随温度而变化的。表面张力并非是这些溶液显示出此种不连续性的唯一性质。

可以广泛地观察到：可溶性两亲物质（包括离子型和非离子型）在某个很确定的浓度值，其种种性质表现出突变，并且这个浓度值是所讨论的溶质的特征值。这些现象可归因于溶质分子缔合成团，这样的团叫作胶束。出现胶束化的浓度称做临界胶束浓度，通常缩写为cmc*。图7.14中同时画出十二烷基硫酸钠溶液

* 系英文 critical micelle concentration（临界胶束浓度）之缩写——译者注。

表7.2 某几类商品表面活性剂(每一类附有具体例子)[a]

系列名称	一般化学特征	具体牌号("——")和实例的化学特征	实例
Igepon"——"	甲基牛磺酸的脂肪酸酰胺	"TN", R = 软脂基	$RCON(CH_3)C_2H_4SO_3^-Na^+$
Aerosol "——"	磺基琥珀酸烷基酯	"OT", R = 辛基	$CH_2—COOR$ / $\vert$ / $CH_2—COOR$ / $\vert$ / $SO_3^-Na^+$
Span "——"	失水山梨醇脂肪酸酯	"60" R = 硬脂基	HO—CH——CHOH, CH_2 与 CH—CHOH—COOR 经 O 成环
Tween "——"	失水山梨醇脂肪酸酯与氧乙烯酯	"21" $n=4$, R = 月桂基	ROOCCH——CHOH, CH_2 与 $CH(OC_2H_4)_nOH$ 经 O 成环
Triton"——"	烷基酚氧乙烯醚	"X-45" $n=5$, R = 辛基	R—C_6H_4—$(OC_2H_4)_nOH$
Hyamine "——"	烷基苄基二甲基铵盐	"3500" $R = C_{12}—C_{16}$	R—C_6H_4—$\overset{+}{N}(CH_3)_2Cl^-$ / $\vert$ / $CH_2\phi$

a 引自"Surfactants", in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.19, Wiley-Interscience. New York, 1969(化工大全第19卷中表面活性剂一节)。

的各种各样性质对浓度的曲线图。下面对每一项性质简要讲几句，用以概括总结出胶束化的证据。对于十二烷基硫酸钠来说，出现胶束化时的cmc在25℃时约为0.008M。

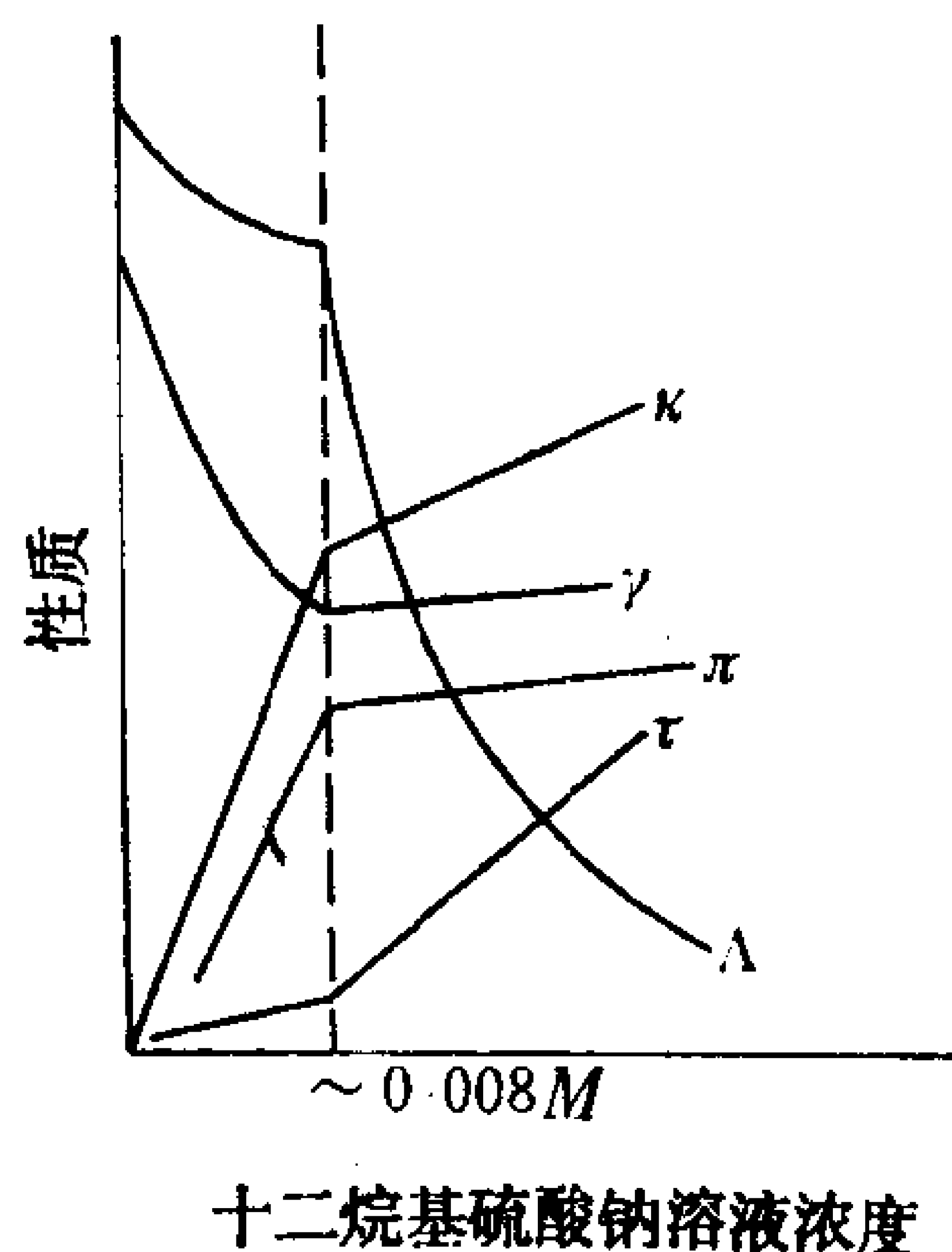


图7.14 十二烷基硫酸钠溶液的各种性质对浓度图的示意说明（κ—电导率，τ—浊度，Λ—当量电导，γ—表面张力和π—渗透压）。

1. **渗透压** 我们知道，作为一级近似，π/c与$1/M$成正比[式(4.48)]。大体上这等于说，以π对c作图时，其斜率正比于$1/M$。渗透压图的斜率在cmc处变小 指示在该点溶质的平均分子量增大。
2. **浊度** 作为一级近似，Hc/τ与$1/M$成正比[式(5.49)]。这意味着以τ对c作图之斜率大致正比于M。曲线的转折点也是对应于溶质分子量的增大。
3. **电导率κ与当量电导Λ*** 溶液的电导率随其浓度而增大，在cmc处其增长速率减慢**，这是由于胶束大，浓度低所致。电导率除以浓度可变换成当量电导，相应地在胶束形成的临界点，当量电导陡然下降。

* 原文误为电导率κ与电导率Λ——译者注。

** 原文是溶液的电导率在cmc处变小。此语不妥。自图7.14知：超过cmc后，溶液的κ值仍继续增大，只是其随c的增长速率减慢——译者注。

两亲性离子或分子发生缔合作用生成胶束，是表面化学与胶体化学的相当重要的领域。这些化合物低于其 cmc 时表现出表面活性，高于 cmc 这一浓度值时形成胶体大小的质点。从第二章到第五章讨论过的大多数方法都已用来鉴定与表征胶束。我们不准备详细讨论这些结果，只是简要地指出光散射是怎样用于这一方面的。式(5.49)可修正如下，以用于含有胶束的溶液：

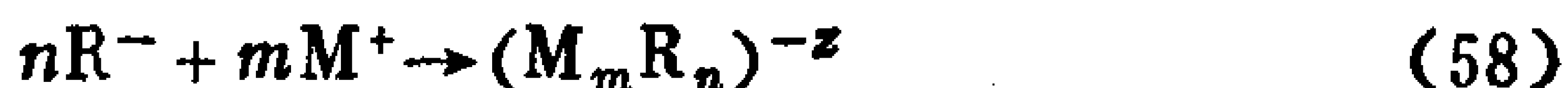
$$\frac{H(c-c_0)}{\tau-\tau_0}=\frac{1}{M}+2B(c-c_0) \tag{57}$$

式中，c_0 与 τ_0 分别是溶液在 cmc 处的浓度与浊度。胶束的分子量可以用通常的方法作图求值。对于带电的胶束，胶束结合了一定数目的反离子，根据电中性要求而余下的反离子在胶束周围成离子氛分布，从而使得情况复杂化。已经提出了有关的理论把胶束聚集度 n 与有效电荷 z 和两亲物质的浓度以及简单电解质的浓度相联系起来。

表 7.3 总结了对含有带电胶束的体系进行的这类研究所获得的一些结果。表中数据表明：随着盐浓度增加，cmc 减小，聚集度增大，而电离的有效百分率下降。还可以看到：增加烷基链长使得 cmc 减小，聚集度增大，并能降低电离的有效百分率。

对于像烷基聚氧乙烯醚形成的那类非离子型胶束，也可以总结成几点。增加烷基链的长度使聚集度增大，cmc 下降；增加氧乙烯链的长度使 cmc 变大，但聚集度似乎与之是相对独立的。

只含1-1价电解质的溶液生成带电胶束的过程，可用下述方程表示之：



$$nR^- + mM^+ \rightarrow (M_mR_n)^{-z} \tag{58}$$

其中，阴离子 R^- 是两亲类离子。由此得出 $z=n-m$ 和电离的有效分数等于 z/n。令 m 与 z 等于零，同一个方程可以用来描述非离子型胶束的生成过程。对于离子型与非离子型这两种情形，写出式 (58) 所述反应的平衡常数，可以得到有益的启示。对于离子型胶束，

表7.3 加盐与不加盐时，几种表面活性剂的临界胶束浓度、聚集数和有效电离分数[a]

表面活性剂	溶　液	临界胶束浓度 (mole/l)	聚集数 n	电荷与聚集数的比值 z/n
十二烷基硫酸钠	水	0.0081	80	0.18
	0.02MNaCl	0.00382	94	0.14
	0.03M NaCl	0.00309	100	0.13
	0.10M NaCl	0.00139	112	0.12
	0.20M NaCl	0.00083	118	0.14
	0.40M NaCl	0.00052	126	0.13
十二胺盐酸盐	水	0.0131	56	0.14
	0.0157M NaCl	0.0104	93	0.13
	0.0237M NaCl	0.00925	101	0.12
	0.0460M NaCl	0.00723	142	0.09
癸基三甲基溴化铵	水	0.0680	36	0.25
	0.013M NaCl	0.0634	38	0.26
十二烷基三甲基溴化铵	水	0.0153	50	0.21
	0.013M NaCl	0.0107	56	0.17
十四烷基三甲基溴化铵	水	0.00302	75	0.14
	0.013M NaCl	0.00180	96	0.13

a J.N.Phillips, *Trans. Faraday Soc.* 51:561(1955).

$$K_{离子型} = \frac{[M_m R_n^{-z}]}{[M^+]^m [R^-]^n} \tag{59}$$

对于非离子型胶束，则为

$$K_{非离子型} = \frac{[R_n]}{[R]^n} \tag{60}$$

现在我们来比较这两个平衡常数的数量级。在 cmc 处，非离子型与离子型胶束二者的浓度可看作是相等的：

$$[M_m R_n^{-z}]_{cmc} = [R_n]_{cmc} \tag{61}$$

并且式（59）和（60）可代入式（61）中得到

$$K_{离子型}([M^+]^m [R^-]^n)_{cmc} = K_{非离子型}[R]^n_{cmc} \tag{62}$$

如果我们把离子型与非离子型洗涤剂 cmc 的一些典型值代入此式中，即可确定这两个 K 值的相对大小。C_{12} 非离子型表面活性剂 cmc 典型值的数量级为 $10^{-4}M$，而 C_{12} 离子型物质的典型值近于 $10^{-2}M$。用前一数值替代式（62）中的[R]，用后一数值替代[R⁻]与[M⁺]，于是得到

$$K_{离子型}(10^{-2})^{n}(10^{-2})^{m}=K_{非离子型}(10^{-4})^{n} \quad (63)$$

如认为 m 与 n 近似相等（表7.3表明，m 约为 n 的 85%），并若离子型与非离子型胶束的聚集度 n 大致为同一数值，则式（63）变成

$$K_{离子型} \simeq K_{非离子型} \quad (64)$$

这是对两类表面活性物质的胶束化过程的十分粗略的比较。尽管如此，可以看出离子型与非离子型物质 cmc 值之差异，主要是根据质量作用定律应用于二者的胶束化过程而得出的；至于两个 K 值，因而相应的 ΔG^0 值则相差不太大。对于离子型与非离子型化合物，每个分子中每个 CH_2 基的 ΔG^0 经证明皆在 $1.1kT$ 左右。

离子型与非离子型表面活性剂胶束化的 ΔG^0 近似地相等，这一事实并不意味着这两个过程的 ΔH^0 与 ΔS^0 值同样也近似地相等。自下式可以计算出胶束的生成热：

$$\frac{d\ln(\mathrm{cmc})}{dT}=-\frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (65)$$

图7.13中数据表明，非离子型表面活性剂的 $d\ln(\mathrm{cmc})/dT$ 为负，按照式（65）即意味着 ΔH^0 为正值。另一方面，对于离子型物质而言，$d\ln(\mathrm{cmc})/dT$ 为正，则 ΔH^0 为负值。

胶束的另一项颇有意思的性质，是对本来不溶于水溶液的物质的加溶能力。例如，不溶性有机物可以溶于胶束的内部，虽然有机物在水中的溶度极小。某些油溶性染料几乎不使水带色，但

高于 cmc 时却可得到色彩鲜艳的溶液。有机分子在胶束中的这种加溶作用，已知在乳液聚合过程中起着重要的作用。

在讨论胶束化作用时，我们有意地局限于 cmc附近的浓度，这时胶束的形状颇为对称，且彼此相距很远，可以看成是独立的实体。浓度高时，上述条件哪一个都不能满足，必须考虑更为复杂的相平衡。已经发表了为数众多的研究工作，说明有机与无机添加物对水-表面活性剂相图的影响。多元体系的相图对于表面活性物质与其他一些组分相混合的任何应用来说，可能是相当重要的。

§7.10 Langmuir 公式：理论

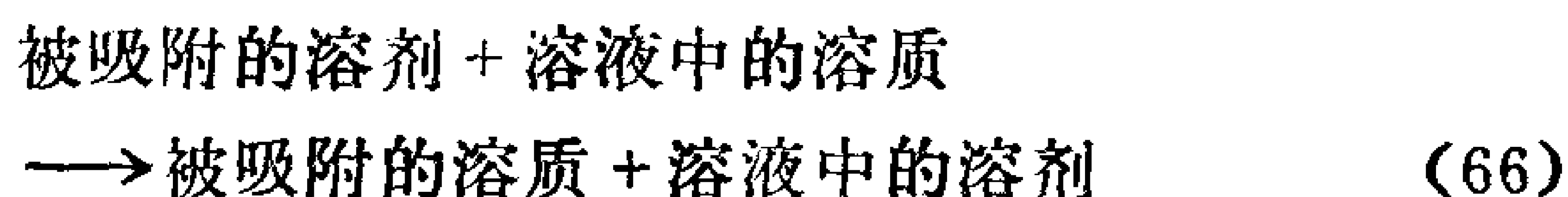
贯穿本章的大部分，我们所涉及的是活动表面上的吸附作用。在这些体系中，自实验所能测量出的表面张力可以直接测定表面过剩。固体表面则缺少这种实验上的有利条件。关于固体表面上的吸附，我们自 Gibbs 公式所能得到的只是对吸附的驱动力的热力学解释。关于表面过剩，不论我们需要什么样的情报，都必须获自其他来源。

表面活性物质的稀溶液如与巨大的吸附表面相接触，将会发生广泛的吸附作用，并伴随有溶液浓度的降低。为了满足有很大的表面供吸附用的这种需要，称做吸附剂的固体必须分割很细。自溶液浓度变化的分析数据，以及知道了固体和平衡溶液的总量，就能测定单位重量的吸附固体上所吸附的溶质量。被吸附的溶质称做吸附物。若已知吸附固体的比表面值，则结果可表示为单位面积上的吸附量。这些研究通常在恒温下进行，得到的结果把物质的吸附量与溶液的平衡浓度相联系起来，它通称为吸附等温线。

有一种等温线既易于从理论上理解，又能广泛代表实验数据，它是由 Langmuir 提出的，故以 Langmuir 等温线而著称。在

下一章我们将看到，同样的函数形式往往可以描述低压下的气体吸附作用，这时以压强代替浓度做为独立变量。我们还将在第八章中专门讨论应用于气体吸附时 Langmuir 公式的推导。但是，现在我们关心的是自溶液的吸附作用。在这一节中我们只考虑自稀溶液的吸附。下一节还要讲述在二元溶液整个浓度区域内的吸附作用。

我们设想有一稀溶液，其溶剂（组分 1）与溶质（组分 2）的分子吸附于表面上时占有相同的面积。于是溶质的吸附可示意地用下式代表之：



被吸附的溶剂 + 溶液中的溶质

⟶ 被吸附的溶质 + 溶液中的溶剂　　(66)

这一反应的平衡常数可以写成

$$K' = \frac{a_2^s a_1^b}{a_1^s a_2^b} \tag{67}$$

式中，a 代表各类物质的活度，上标 s 和 b 分别表示表面值和体相值。其次，我们假设二维表面溶液是理想的。此项假设使我们能够用表面上的摩尔分数 x^s 代替表面上的活度：

$$K' = \frac{x_2^s a_1^b}{x_1^s a_2^b} \tag{68}$$

由于表面只含两个组分，故 $x_1^s + x_2^s = 1$，并且式（68）变成

$$K' = \frac{x_2^s a_1^b}{(1 - x_2^s) a_2^b} \tag{69}$$

式（69）可以重新整理而写成

$$x_2^s = \frac{K' a_2^b / a_1^b}{K' a_2^b / a_1^b + 1} \tag{70}$$

稀溶液中溶剂的活度基本上是个恒值，故此比值 K'/a_1^b 可以定义为一个新的常数 K。用此新常数表示，式（70）变为

$$x_2^s = \frac{Ka_2^b}{Ka_2^b + 1} \tag{71}$$

此即 Langmuir 吸附等温线的一种形式。

将式（68）中的 x_1^s 和 x_2^s 都乘以总的表面积 A，可以得到用略为不同的变量表示的等价形式的 Langmuir 公式。我们已经假设过溶剂与溶质在表面上占有相同的面积。因此，$x_1^s \cdot A$ 等于溶剂占有的表面分数 θ_1。由于 $\theta_1 + \theta_2 = 1$，经整理后比值 θ_2/θ_1 等于比值 x_2^s/x_1^s，于是得到

$$\theta_2 = \frac{Ka_2^b}{Ka_2^b + 1} \tag{72}$$

此种形式的 Langmuir 公式可以说明随着溶液中溶质活度的增加，溶质占有的表面吸附位置的分数是怎样增大的。从现在起，我们将省略下标 2 和上标 b。鉴于式（72）完全是根据溶质写出的，因而这些标记是多余的。

两种极限情形具有特殊的意义：

1. 无限稀释 $a \to 0$时，式（72）变成

$$\theta = Ka \tag{73}$$

2. 若 $Ka \gg 1$，式（72）变为

$$\theta = 1 \tag{74}$$

式（73）表明，θ 呈线性增加，其起始斜率等于 K。式（66）代表的平衡越向右移，这一斜率就越大。式（74）指示，浓度高时表面为吸附溶质所饱和。图7.15(a)指出这两种极限情况是怎样影响到等温线的外形的。

实验上，不直接测量吸附溶质占的位置分数，而是测量单位重量吸附剂上吸附溶质的摩尔数 n_2^s/w，或者单位面积吸附剂上吸附溶质的摩尔数 n_2^s/A。这些量之间的关系可用下式表示：

$$\frac{n_2^s}{A} A_{sp} = \frac{n_2^s}{w} \tag{75}$$

其中，A_{sp} 是吸附剂的比表面（见§1.2）。覆盖分数与这些量

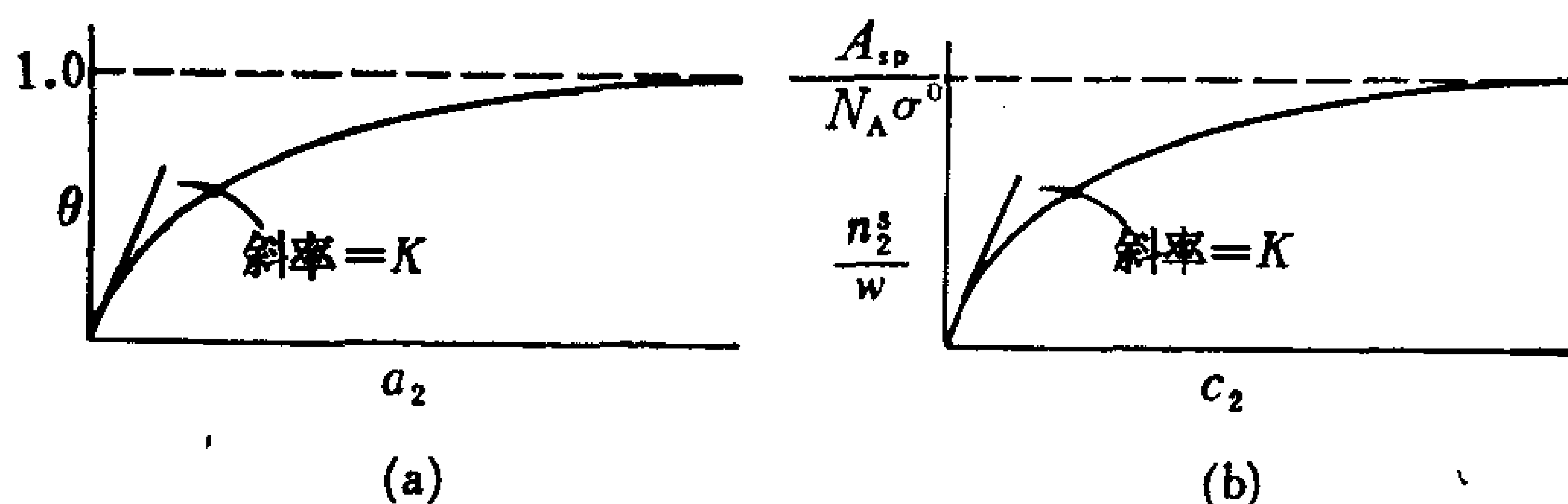


图7.15 Langmuir 公式的示意曲线图
说明起始斜率和纵坐标饱和值的意义。(a)覆盖分数对溶质活度作图；(b)单位重量吸附剂上吸附的溶质摩尔数对浓度作图。

之间的关系如下：

$$\theta=\frac{n_2^s}{A}N_A\sigma^0=\frac{n_2^sN_A\sigma^0}{wA_{sp}} \tag{76}$$

式中，N_A 是 Avogadro 常数，σ^0 是每个分子占的面积。出现饱和吸附时，可以看作是 $\theta=1$。因此，式（76）指出，通常纵坐标的饱和值是：

$$\left(\frac{n_2^s}{w}\right)_{饱和}=\frac{A_{sp}}{N_A\sigma^0} \tag{77}$$

$$\left(\frac{n_2^s}{A}\right)_{饱和}=\frac{1}{N_A\sigma^0} \tag{78}$$

Langmuir 等温线的整个推导假设了稀溶液，故通常采用溶质的浓度 c，而不是其活度以表示实验结果。图 7.15(b) 指出了实际的实验数据作图时是个什么样子。

§7.11 Langmuir 公式：对结果之应用

许多肯定不符合 Langmuir 假设的体系，例如聚合物的吸附，却依然显示出与图7.15相类似的实验等温线。尽管这些等温线也能符合式（72），但常数的含义是含糊不清的。因此，

Langmuir 公式往往写成

$$m\left(\frac{n_2^s}{w}\right)=\frac{(m/b)c}{(m/b)\ c+1} \tag{79}$$

式中的 m 与 m/b 仅仅当作是经验常数。把式（79）重新整理成下面的形式

$$\frac{c}{n_2^s/w}=mc+b \tag{80}$$

就容易看出自实验数据获得这些常数数值的方法。这一形式使人想到，以 $c/(n_2^s/w)$ 对 c 作图，将得一直线，斜率为 m，截距为 b。

若实验体系与模型相符，将式（79）与（72）及（76）进行比较，即可赋予 m 与 b 值如下的物理意义：

$$m=\frac{N_A\sigma^0}{A_{sp}} \tag{81}$$

和

$$\frac{m}{b}=K \tag{82}$$

倘若模型不适用，这些常数只不过看作是描述吸附等温线的经验参数。

当模型的确适用时，如果 σ^0 为已知，自 m 的实验值可以求出 A_{sp} 值；或者已知 A_{sp} 值，可求出 σ^0 值。对 σ^0 取什么值能最好地表征固体表面上的吸附分子，常常难以决定。因此有时候，这种测定 A_{sp} 的方法应经过校准，办法是测量吸附分子在面积已知的固体上的 σ^0，而不是依靠关于分子取向与截面积的某个假设模型。

还可以指出的是，如果模型能够用于实验体系，式（67）中的 K' 可以和吸附过程的 ΔG^0 联系起来。因此，对不同温度下的吸附进行研究，可以测定式（66）所述过程的 ΔH^0 和 ΔS^0 值。必须强调，和 Langmuir 等温线预示的形式符合一致，对模型来说

不是灵敏的检验；故此，使用这类解释必须谨慎。

图7.16(a)是苯自庚烷吸附于炭黑上的一些实际的实验数据的作图结果。这一体系表现为向一饱和值趋近，所以将数据按照式（80）重新作图得到图7.16(b)。此图起始直线段的斜率的图解值是7.78克炭/每摩尔苯。已知此炭黑样品的比表面为325平方米/克。因此，将式（81）用于斜率，得出每个苯分子占的面积值为42Å²。对于苯环面积来说，这是个很合理的数字。其他的一些研究提出，一个庚烷分子占的面积约为46Å²，所以这一体系近似地满足分子大小相似这项要求。用萘与蒽进行的类似研究指出，这两个物质的面积分别约为67和83Å²。即使吸附溶质与溶剂的面积相近这样的假设明显地越来越不成立，这些σ^0值也不是不合理的。

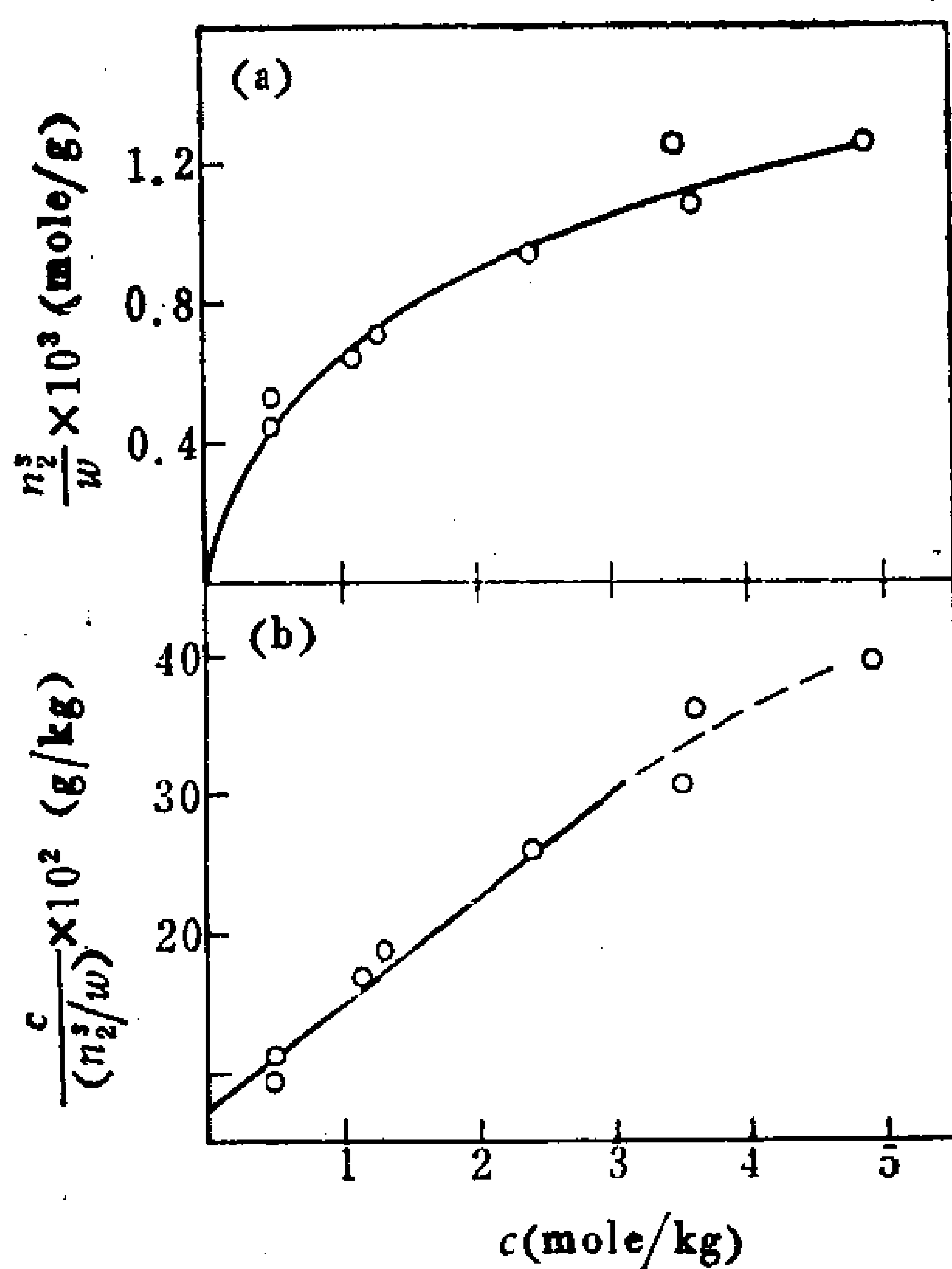


图7.16 苯自庚烷溶液吸附于炭上的吸附等温线

(a)数据以n_2^s/w对c作图；(b) 按式（80）作图。[数据引自M.van derWaarden *J.Colloid Sci.* 6:443 (1951).]

总之，自稀溶液的吸附常常表现出 Langmuir 公式所要求的定性形式。如果观察到这种形式，可以用式（80）给以定量地描述，而式中的m与b是经验常数。有时按照理论模型进一步解释这些参数，可能是有正当理由的。

Langmuir 公式提供的往往只是个经验等温线，对此我们不应过于感到奇怪。有几项理由可以说明为什么眞实体系多半会偏离这种理论模型：

1. 式（66）描述的吸附过程是个复杂过程，涉及到好几种不同种类的相互作用：溶剂-溶质，溶剂-吸附剂和溶质-吸附剂。
2. 从分子水平看，极少的固体表面是均匀的。
3. 极少的单层是理想的。
4. 我们的兴趣所在往往超出稀浓度区域。

对上述每一种限制，我们将简要做些说明。

讨论自溶液的吸附时，对于可能存在的相互作用的多样性是无法改变的，除非是有可能避开预料会出现很特殊的相互作用的体系。下一章，我们将讨论应用于气体吸附的 Langmuir 等温线。在那种情况下，吸附过程所涉及的相互作用大为减少，使得这样的吸附过程更适宜于进行分析。

推导 Langmuir 公式时，沒有明确说出对表面均匀性的假设。但这项假设是基本的，否则对于表面上的不同部位，式(66)要用到不同的K'值。有人试图处理表面不均匀性，但这种进取精神对于气体吸附较之自溶液的吸附，似乎更有可能取得成功，因为前者与后者相比，必须考虑的种种相互作用要来得少。对于式（66）代表的过程，假定具有不同的ΔG^0值的吸附位置为某个分布函数，并假设每一类位置上是 Langmuir 吸附，即可推导得出一个公式，此即有名的 Freundlich 等温线。Freundlich 等温线的表示式是

$$\theta = ac^{1/n} \tag{83}$$

其中，a与n为常数，且$n>1$。在给出吸附位置为某种分布这

种解释的很久之前，这个公式就已得到应用。因此，最好是将其当作是个经验等温线，自 θ 对 c 的双对数图的斜率和截距可以求出等温线的常数值。Freundlich 等温线不是表面不均匀性的万灵药：其理论推导是根据位置能量有个很特殊的分布。此外在许多情形下，已知有表面不均匀性存在，Langmuir 公式仍给出满足要求的结果。

在 Langmuir 的推导中，认为吸附分子可以和吸附剂相互作用，但吸附分子之间沒有相互作用，亦即假设吸附层是理想的。这必然使吸附限制在单层。表面一旦为吸附分子所覆盖，它对体系不再有别的影响。在写出式（77）与（78）来表示纵坐标的饱和值时，曾明确做了吸附只限于形成单层的假设。然而，实验事实是吸附常常进行到超过表面单层容量的程度，而不论表面上分子取向情况如何。也就是说，若假定是单层覆盖，则每个分子的表观面积只是实际分子的任何可能的投影面积的一小部分。在这种情况下，吸附只限于单层的假设不再能用。对此情况需要一个基于多层吸附的模型。这在气体吸附的情形里将更加易于处理，所以我们将推迟到下章中去讨论多层吸附。

下面，我们来考虑溶液不是无限稀释时自溶液的吸附作用。例如，设想在二元液体的整个浓度范围内研究吸附作用。图7.17是个例子，它是苯-乙醇体系吸附于碳上的结果。初看，这些结果似乎令人颇为困惑，它显示出极大值，极小值和负吸附。但是大家记得，实际测量的是浓度变化等温线，观察到的浓度变化再进而表示为被吸附的溶质摩尔数。溶液浓度范围全然不同时，可以是溶剂而不是溶质被吸附。于是，溶液中与之相伴随的变化将是溶质浓度的增加或者是溶质的表观负吸附。因此，象图7.17所示的曲线应理解为两条显然不同的等温线的组合。对于复合等温线，特别是将其分离成单个的等温线，已经做了大量的工作。在 Kipling 一书[4]中可以找到这类研究的总结。

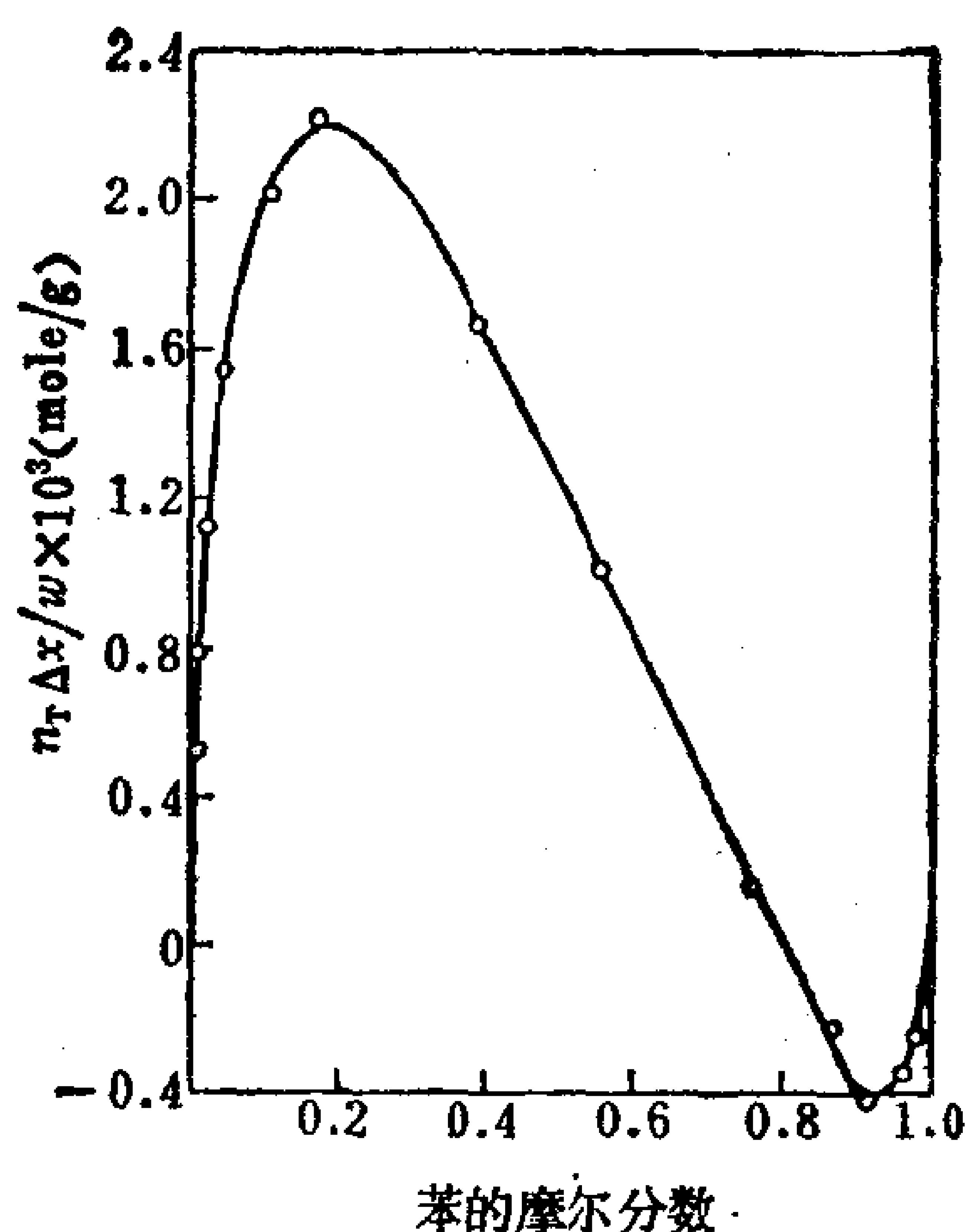


图7.17　乙醇-苯体系在碳上的吸附

纵坐标等于以单位重量碳计的溶液总摩尔数乘以吸附前后溶质*摩尔分数的变化值。[数据引自 F.E.Bartell and C.K.Sloan, *J. Am. Chem. Soc.* 51:1643 (1929).]

§7.12　自溶液吸附的应用

除非对溶液吸附的巨大实际应用做了些说明介绍，否则对这个专题的讨论无论怎么说也不能算是近乎完整的。事实上，我们将要扼要地考察的例子——洗涤与浮选，包含了涉及到表面与胶体化学的几乎所有领域的各式各样的概念。可是，我们的选择强调原理而不是注意应用，所以这些题目受到的注意程度和其实际重要性相比，将是不相称的。

只用几段篇幅要想适当介绍复杂的洗涤与浮选现象是不可能的。我们所能做的是，指出胶体与表面化学的原理应用于这些领

* 原文误为吸附前后溶液摩尔分数的变化值——译者注。

域的一些途径。在下述的几个方面，洗涤与浮选现象是彼此相似的。

1. 这两个术语都是对包含许多不同步骤的有关过程起的简单名称。二者之中大家更熟悉的是洗涤作用，它可以定义为：综合化学处理、温度和机械搅动等手段，使一些不要的外来物从底基上除去的过程。浮选指的是：将矿石混合物中某种特殊有用的矿物成分和其他成分（称做"脉石"）分离开来、并富集于充气矿浆的泡沫层中的过程。浮选过程也要涉及到化学添加剂和机械力。
2. 现实的实际情况是，洗涤与浮选二者所处理的体系，无论用何种模型使之理想化都极为困难。例如，在洗涤操作中将出现各种不同的织物表面（棉、聚脂等），不同种类的外来物（颗粒、油质等）和不同的化学添加剂（洗涤剂，无机磷酸盐，荧光增白剂以及溶剂水）。在浮选中物质三态（气、液、固）都会涉及到，而且每一种物态包含几个化学组分。矿石是矿物的复杂混合物（假定粉碎到每个颗粒是不同的相）；空气是气体的混合物（包括化学活泼的氧在内）；不论水中存在什么样的溶解矿物，液体中还至少含有三种有意加入的药剂（通称为调节剂，捕集剂和起泡剂）。
3. 洗涤与浮选的第三个相似点（考虑到前面所讲的，这也许是多余的）是：二者之所以得到发展，主要都是靠经验性研究，其解释（部份地令人满意）远远落在现实实际的后面。

讲了这么多相似的背景之后，我们现在来分开考虑这两个过程。讨论洗涤作用时，我们应该首先检查表面活性剂的有效性。例如，弱酸的皂与Ca^{2+}生成不溶性化合物，在低pH值时转变为不溶性分子型酸。在洗涤制品中加入无机磷酸盐的原因之一，就是防止这些反应或减到最低程度。在这项讨论中，我们假定杂质未渗入纤维内部（如已渗入，浸泡也许有用），并假定我们处理的是半液态污斑而不是固态污物。在高温下洗掉这种类型的污

物，其有利条件之一是油质污斑的粘度下降，这就更易于改变这些油滴的形状。

自固体底基上除去油滴的过程可以用式(6.73)给出的粘附功描述之。将这一概念应用于油(O)脱离开固体(S)，得出

$$W = \gamma_{OW} + \gamma_{SW} - \gamma_{OS} \tag{84}$$

式中，下标W表示水溶液。为使这种脱离在热力学意义上是自发的，W这个量(ΔG)必须是负的。表面活性剂分子在水相-油界面上和(或)水相-固体界面上呈正的表面过剩，则将降低这些表面的 γ。这种变化对于除去外来物的过程而言是有利的。

此外在洗涤中，油斑和有待清洗的固体表面间的接触角可能是个起作用的因素。例如，图7.18(b)和(d)示意说明一个油滴被毗邻相中的液流上举而离开底基的两种不同情况。假定油滴和底基间的接触角θ_1在“举离”时[(b)与(d)]和处于静止状态时[(a)与(c)]是同一数值，但是自图显而易见：$\theta_1<90°$时，液滴因颈缩很可能留下一些残余，而$\theta_1>90°$则导致完全的脱离。Young方程[式(6.65)]可以应用于这种情况，即

$$\gamma_{OW}\cos\theta_1 = \gamma_{SW} - \gamma_{OS} \tag{85}$$

如图7.18所示，式中的θ_1是在油滴里面量得的。式(85)指出，$\theta_1>90°$与$\theta_1<90°$分别对应于$\gamma_{SW}<\gamma_{OS}$和$\gamma_{SW}>\gamma_{OS}$。在固体-水界面上的任何吸附都会降低γ_{SW}，因而对于促使油斑完全“滚离”的接触角来说，也是有益的。

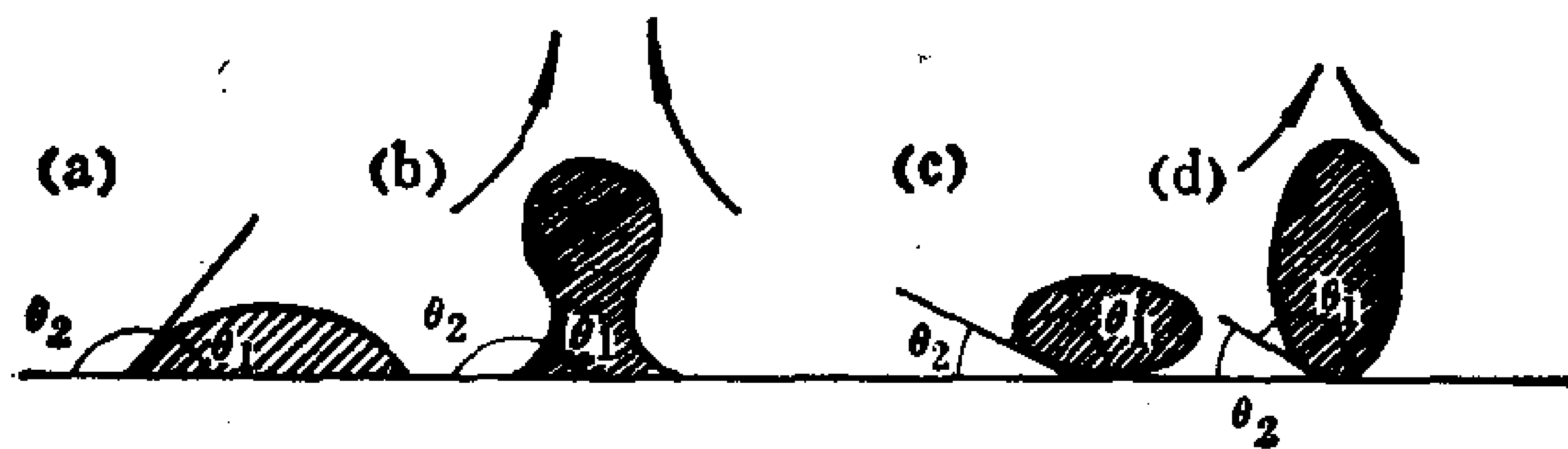


图7.18 对讨论洗涤与浮选有用的一些三相构造图的示意说明
对于洗涤作用，阴影区代表污斑，θ_1是有关的接触角；对于浮选阴影区代表空气泡，θ_2是相应的接触角。

污斑一旦从正在被洗涤的底基上移走后，重要的是不再重新沉积。人们提出，脱离下来的物质加溶在表面活性剂的胶束内，是有助于防止外来物再沉积的一种机理。凡能促使脱离下来的脏粒以分散形式稳定存在的措施，也能使防止再沉积变得容易些。在第九章我们将看到，静电效应是怎样促进胶体稳定的。离子吸附在脱离下来的物体上，特别是两亲性表面活性剂离子的吸附，使得分散质点稳定，从而可以帮助阻止再沉积。象羧甲基纤维素这类物质常常加到洗涤用制剂中，因为这些分子也吸附于脱离下来的脏粒上，妨碍其再沉积。

现在我们着手简要地考察浮选作用。实际上，所有的有色金属矿是靠浮选过程富集的。对硫化物矿研究得特别详尽，而这种方法也已用于氧化物矿、碳酸盐矿以及一些非金属材料，如煤、石墨、硫、石英和粘土等。每年用浮选方法处理的矿石量，共数量级约达十亿吨之巨。

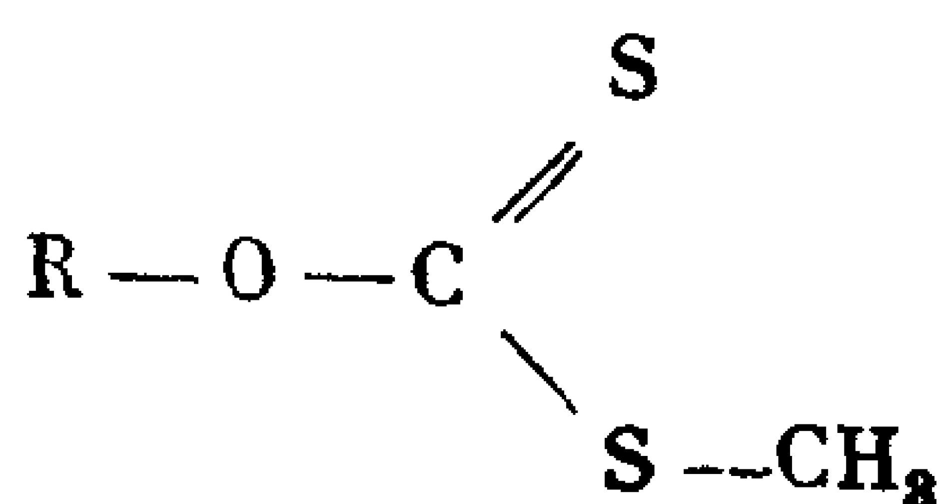
我们假定矿石已经被粉碎，并已和水混合好，这样我们要做的事情是从称为“矿浆”的浆体开始。对浮选过程中所加的三大类化学药剂，我们将依次考虑每一类的化学特性及其效应。

所要考虑的第一类化学添加剂是调节剂，它是能够影响捕集剂吸附的化合物。调节剂象催化剂那样，起的作用可正可负。使捕集剂的吸附增强时，调节剂叫做活化剂；当其效应为负时，叫做抑制剂。调节剂常常是一些控制pH和能多价螯合金属阳离子的化合物，否则这些金属阳离子要和矿物颗粒表面争夺表面活性捕集剂。pH不仅影响某些捕集剂的有效性，而且还影响到矿粒的电荷（关于决定电势离子的讨论，见§9.2）。矿粒的电荷条件对决定矿物颗粒是分散成小单位(浮选时易于升举)，还是被絮凝，起一定的作用。氨、石灰和CN^-及HS^-离子源通常用做为调节剂。

捕集剂是表面活性添加剂，它吸附到矿物表面上，使表面具备应有的条件而附在空气气泡上，结果矿粒浮到表面处。所以，浮选要能够对原矿石起分离作用，捕集剂必须有选择地吸附。此

外，被吸附的捕集剂必须赋予质点表面憎水性，以便空气气泡附着到矿物上，或者反过来也行。

被用做为捕集剂的，是我们贯穿本章所讨论的那类两亲性物质。其中，具有 C_8至 C_{18} 链并带有羧酸盐、硫酸盐或胺极性头的烷基化合物得到广泛的使用。对于硫化物矿，一些含硫化合物例如硫醇，一硫代碳酸酯和二硫代磷酸酯等用做为捕集剂。硫化物的最重要的捕集剂是黄原酸酯，其通式是



在所有的捕集剂中， R通常在C_2至C_6范围内。黄原酸酯容易氧化成二黄原，这个反应进行的程度对捕集剂的效率可能有很大的影响。

捕集剂的基本作用是：产生憎水性足够强的固体表面，因此当矿浆充气时，它可以附着在空气泡上。图7.18亦可用来代表这种情况，只是浮选时阴影区是个空气泡。由于接触角是指经过液相量得的角度，故浮选情形下的接触角将是θ_2。为使气泡的附着性好，接触角以大于 90° 为好。和洗涤时相对应的情况不一样，对于浮选过程获得成功来说，要求气泡附着在上面，而不是脱离开来。

我们可以又一次利用Young方程，以决定何种吸附情况对 $\theta_2 > 90°$(值)最为有利：

$$\gamma_{WA}\cos\theta_2 = \gamma_{AS} - \gamma_{SW} \tag{86}$$

由此式我们看到：最佳条件相当于$\gamma_{SW} \gg \gamma_{AS}$，或者说在空气-固体界面上有大量吸附，而固体-水界面上吸附极少。捕集剂的憎水性和它们对一些特定固体的化学亲和性对这种情况起促进作用。

形成大气泡为浮选提供了方便，这就要求有大的附着面积。更准确地说，要有大的附着周界，因为沿着周界是三相接触的交

界。铺展系数为正值有利于增大这个周长[式(6.78)]。用所讨论问题（空气在水中固体上铺展）的符号表示，铺展系数等于

$$S_{A/S}=\gamma_{SW}-(\gamma_{AW}+\gamma_{SA}) \qquad (87)$$

捕集剂降低γ_{SA}，这种效应对正的铺展系数是有利的。

最后，起泡剂的作用是使充气槽表面处充满矿粒的泡沫变得稳定，直到其能被舀走为止。在C_5至C_{12}范围内的烷基或芳基醇是典型的起泡剂。我们已经看到，这个系列中的长链成员是怎样在空气-水表面上形成单层的。生成单层使γ_{AW}下降，这对泡沫的稳定性是有利的，并且对大的接触角(若 $\theta_2>90°$)、正的铺展作用和浮选要的大泡也都有帮助。捕集剂和起泡剂在固体-空气或水-空气界面上都不是独一无二地被吸附，尽管在这两个界面上它们的有关效应各为最大。在某种程度上，这两类添加剂互相争夺吸附位置。因此，同时使每一类都产生其最大效应的条件难以达到，故寻求的是统筹兼顾的条件，使净效应为最优。

所用起泡剂的另一个情况，是它们生成相当凝聚的，因而是比较粘的、排液慢的膜。因此，除了热力学上的考虑外，使泡沫稳定的动力学因素亦很重要。

要是篇幅容许，对本章中一些概念的许多其他应用也可以进行有益的讨论。这中间包括粘结剂、润滑剂、泡沫、乳状液、防水以及从岩石孔隙中二次采油等。就象洗涤和浮选一样，这些专题涉及到各种表面与胶体现象。有兴趣的读者可以从本章所列参考书目中的一些书籍，特别是Adamson[1]，Davies 和 Rideal[2]，和 Osipow[7] 写的几本书中找到对这些领域的介绍。

习　题

1. 从气体的行为类推，可以预料单层会扩展而盖住整个表面。若底下的液体在流动，对于单层边缘处的铺展来讲，这种运动提供了一个天然的挡片。利用这一概念来解释下面的田园景色：“在一个平静的无风天，有一个观察者在小溪或小

河上找到合适的位置，这时他看到一种虽不引人注目、但令人惊奇的现象：在水面上有条线。这条线可以是躺着不动，或是随着旋涡这样或那样扭来扭去。很可能他以为是蜘蛛丝掉在水面上，于是试着用小船的桨将其割断。随着因切割引起的扰动逐渐消失，这条线又重新出现，并且修补好变得很完整。”用本章和第二章的一些概念，对单层边缘处有凸出部分或是线存在进行讨论。

2. 在有些普通化学实验课程里，安排做下面的实验，以求出Avogadro常数值。一表玻璃用水盛满至边，然后将硬脂酸苯溶液一滴滴地慢慢加到水面上，直到加下的一滴“不再铺展开来，而且形成透镜状厚层。”此实验“终点”时的膜压强叫什么名称？在此压强下σ的合理估值为多少？若硬酯酸溶液浓度c为0.200g/l，每滴为0.005ml，在直径为14cm的表玻璃上形成一单层，试估算这样的溶液需加多少滴？对这样一些数据，应如何整理以得出N_A值，试概述之。讨论本实验中误差的某些来源。

3. 用一个高灵敏度的膜天平在15°和25℃下研究油酸在pH2.0的底液上的π-σ等温线，得到下面结果。根据这些数据画出π对σ的作图结果。曲线上不连续点的表观意义是什么？自不连

σ(Å^2/每个分子)	π(dyne/cm)	
	15°C	25°C
10,000	0.028	0.037
8,000	0.035	0.040
6,000	0.044	0.052
4,000	0.055	0.071
3,000	0.058	0.086
2,000	0.076	0.095
1,000	0.075	0.095
500	0.074	0.095

续点随温度的变化可以求出什么量？从现有数据估算这个量的大小。

4. 表中数据给出了 22℃ 时各种卵磷脂在 0.1MNaCl 上铺展成单层时，对应于不同的膜压强的 σ 值

π(dyne/cm)	σ(Å^2/每个分子)				
卵磷脂	二山嵛酰	二硬脂酰	二棕榈酰	二肉豆蔻酰	二辛酰
2	51.7	53.3	96.7	96.7	99.[illegible]
4	50.0	52.5	88.3	90.0	93.6
6	49.2	50.8	82.2	85.0	86.7
8	48.3	50.0	76.7	81.7	82.5
10	47.9	49.5	66.7	77.5	78.3
15	46.7	48.0	53.3	70.8	71.7
20	45.5	46.7	50.0	65.8	65.8
30	45.0	45.0	46.3	58.3	58.3
40	44.7	44.7	45.0	53.8	53.8

以 π 对 σ 作图画出这些等温线，并标明曲线上不同部分存在的表观二维相。写出每一种卵磷脂的结构式，并从分子结构角度讨论这些曲线的特征。

5. 测量气体密度随压强的变化关系，自下面的表示式可以计算气体的分子量：

$$M = RT\left(\frac{d}{p}\right)_{\lim p\to 0}$$

同样，测量表面浓度（单位面积上的重量）随 π 的变化关系，可以测定生成不溶性单层的溶质的分子量。D. Romeo and H. L. Rosano 对乙酰脂多糖在 0.2MNaCl 上的单层，在 20℃ 测得下列数据：

c(mg/m^2)	0.06	0.09	0.11	0.14	0.17	0.23
π(10^{-3}dyne/cm)	10.3	16.4	20.4	25.9	34.3	50.0

问乙酰脂多糖的分子量多大？

6. E.G.Cockbain 测量了当十二烷基硫酸钠(NaDS)为不同浓度时，水-癸烷表面的界面张力。实验是在20℃，有NaCl 和无NaCl 存在时进行的。对每种情形采用适当形式的Gibbs 公式，并根据下述数据当 γ 值为10和20dyne/cm时算出Γ^1_R与σ值。

纯水		0.1M NaCl (底液)	
NaDS (mole/l)	γ(dyne/cm)	NaDS(mole/l)	γ(dyne/cm)
0.0079	8.5	0.0014	5.2
0.00694	10.8	0.000694	11.7
0.00521	15.3	0.000347	17.4
0.00347	20.8	0.000173	22.7
0.001735	28.3	0.0000867	27.5

σ 随界面膜压强的变化和一般单层之预期行为能定性地符合一致吗？和带电单层的行为相符一致吗？

7. 上题的测量扩大到更高浓度的NaDS。高于某个浓度值，界面张力象图7.13所示的数据那样变成水平。γ 对 c 图上出现不连续点时的浓度，随体系中NaCl 含量变化如下(所引参考文献与题 6 相同)：

NaCl(mole/l)	NaDS(mole/l)
0	0.0079
0.1	0.0014
0.2	0.001

讨论：(a)这些观测结果和本章所述其它观察结果的一致性；(b) 这些观测结果和说明这种转成水平时所发生情况的物理模型的一致性。

8. M.Blank (见 LaMer 书[6])报道了 25℃时不同的铺展单层对水汽的透气率（用每平方厘米表面每秒内透过的气体立方厘米数表示，单位为 $cm^3/s\ cm^2$)。一些不同的RX 型化合物在不同 π 值下的透气率如下：

R	X	π(dyne/cm)	透气率×10³ (cm³/s cm²)
C_{16}	OH	44	380
C_{18}	OH	44	300
C_{17}	COOH	24	430

对(a)两种醇在同一膜压强下，和(b)两个18碳表面活性剂在不同膜压强下所观测到的透气率不同进行讨论。在你的评论意见中，还要包括对这些表面活性剂的分子结构和这些单层阻止蒸发的效率进行比较。

9. 采用悬滴法测量了30℃和50℃时汞与硬脂酸环己烷溶液间的界面张力。用 Gibbs 公式说明表中数据，以求出这两个温度下，体相平衡浓度为10^{-3}、10^{-4}和$10^{-5}M$时硬脂酸的Γ^1和 σ值。

$T=30°C$		$T=50°C$	
γ(dyne/cm)	c_{eq}(mole/l)	γ(dyne/cm)	c_{eq}(mole/l)
362	4.8×10^{-6}	364	4.8×10^{-6}
355	8.5×10^{-6}	362	9.6×10^{-6}
334	6.6×10^{-5}	354	7.4×10^{-5}
307	2.7×10^{-4}	334	4.4×10^{-4}
286	1.0×10^{-3}	314	1.6×10^{-3}

在这两个温度下，估算界面上的硬脂酸膜达到凝聚态堆积时溶液的浓度值。

10. 用闪烁计数器对氚化十二烷基硫酸钠在$0.115M$ NaCl 水溶液中和氚化十二醇在十二醇中这两种溶液表面毗邻处的氚 β 粒子进行测量。前一体系为表面活性，后一体系则不是。所以，在二者上面测量到的放射性相差值表示十二烷基硫酸钠的表面过剩量。表面过剩引起的每分钟信号数目A_s和每平方厘米上表面过剩的摩尔数 Γ^1间的关系式是 $A_s=4.7\times10^{12}\Gamma^1$。利用下面的数据(25℃)画出十二烷基硫酸钠在 $0.115M$ NaCl 上的吸附等温线。

μC^3H 每克溶液	放射性强度×10^{-3}(cpm)* 氚化非表面活性剂	氚化表面活性剂	表面活性剂浓度×10^3 (mole/kg)
2	—	1.9	0.17
4	—	2.1	0.34
6	—	2.3	0.50
8	0.50	2.5	0.67
10	—	2.6	0.84
15	0.95	2.9	1.20
20	—	3.2	1.65
30	1.85	3.8	2.45

怎样实验测定A_s与Γ^1间的比例常数？试扼要说明之。

11. 下述数据是一些商品烷基三甲基溴化铵在不同温度下的 cmc 值（“商品”的意思即C_n是主要的烷基同系物）：

T(K)	cmc (m mol/l) C_{12}	C_{14}	C_{16}
298.2	5.27	3.32	0.824
303.2	5.33	3.41	0.870
313.2	6.40	3.60	0.949
323.2	8.28	4.10	1.050
328.2	9.03	4.30	—
333.2	10.20	4.49	1.170

自 ln(cmc)对 $1/T$ 的作图结果，估算其中每个化合物胶束化过程的ΔH值。ΔH随烷基中碳原子数的变化与预期的是否一致？25℃时cmc值随链长的变化和预料的是否一致？

12. 经证明：对于一项特定的应用挑选匹配的表面活性剂，HLB值这个量（代表亲水亲油平衡）是项很有用的方法。例如，HLB值在4—6范围内的表面活性剂产生油包水乳状液；HLB在 7—9 范围内用作润湿剂；在8—18范围内产生水包油型乳

* cpm是每分钟信号数的缩写——译者注。

状液；HLB值在13—15范围内的表面活性剂是良好的洗涤剂。利用这些见解，加上下面的具体例子，试就HLB值对表面活性剂分子结构的依赖关系，概括总结成几点。

表面活性剂	HLB 值
十二烷基硫酸钠	40
油　酸　钠	18
Tween 80 ($n=20$, R＝油酸基)	15
失水山梨醇单月桂酸酯	8.6
Span 60	4.7
失水山梨醇三硬脂酸酯	2.1

（数据引自 Osipow[7]）

13、对于直链脂肪酸在 Fe_2O_3 上自正庚烷的吸附作用，已有人研究过。就研究的全部情形而言，吸附等温线符合Langmuir公式。下面列出的是饱和时的吸附量：

脂　肪　酸	$\left(\frac{n_2^s}{w}\right)_{饱和} \times 10^5$ (mole/g)
乙　酸	3.00
丙　酸	2.36
正丁酸	2.11
正己酸	
正庚酸	
正辛酸	
月桂酸	1.04
肉豆蔻酸	0.97
棕榈酸	0.91
十七烷酸	0.82
硬脂酸	0.81

若已知 Fe_2O_3 的比表面为 3.45m²/g，试计算在饱和吸附的表面上每种酸每个分子占的面积(σ)。

14、对于不同的脂肪醇自苯溶液中在硅酸表面上的吸附，已有人

研究过。实验等温线的外形与Langmuir等温线相符。以n/w对c作图之起始斜率和n/w的饱和值皆按甲醇<乙醇<丙醇<丁醇的顺序增大。根据醇的分子结构，以及起始斜率和饱和量截距的物理意义讨论这一顺序。你认为这两个量中哪一个对被吸附醇分子的结构最为敏感？试解释之。

15．Michaelis-Menton 方程是一项重要的生化反应速率定律，它通过两个常数 v_{max}和 K_m把反应速率v和底液浓度[S]联系起来：

$$v = \frac{v_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

可以看到，这一方程遵守和 Langmuir公式相同的函数形式，特别是当[S]增大时 $v \to v_{max}$。生物化学文献中有三种不同的图解方法自动力学数据求常数值v_{max}和K_m：

方法名称	作图时的纵坐标量	作图时的横坐标量
Lineweaver-Burk	$1/v$	$1/[S]$
Hanes	$[S]/v$	$[S]$
Eadie	v	$v/[S]$

Langmuir公式的这三种等效形式作图时会是什么样子，试描述之。对这种情形下得到的斜率和截距，请加以说明。

16．在浮选的实验室试验中，用油酸作为捕集剂，在三种不同条件下对萤石(CaF_2)颗粒（颗粒直径范围：0.074—0.147mm)进行充气。这些条件和10分钟后CaF_2回收的百分率列表如下（引自Klassen和Mokrousov[5]）。

充气条件	充气10分钟后回收百分率
自溶液析出气泡	5
用机械方法产生气泡	20
同时采用这两种产生气泡方法	70

对萤石回收率的这种变化，提出你的解释。

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题1：C. W. McCutchen, *Science* 170:61 (1970).

题2：J. B. Ifft and J. L. Roberts, Jr., *Frantz/Malm's Essentials of Chemistry in the Laboratory* (3rd ed.), Freeman, San Francisco, California, 1975.

题3：R. E. Pagano and N. L. Gershfeld, *J. Colloid Interface Sci.* 41:311 (1972).

题4：M.C.Phillips and D. Chapman, *Biochim. Biophys. Acta* 163:301 (1968).

题5：D.Romeo and H. L.Rosano, *J. Colloid Interface Sci.* 33:84 (1970).

题6：E.G.Cockbain, *Trans. Faraday Soc.* 50:874 (1954).

题9：D. S. Ambwani, R. A. Jao, and T. Fort, Jr., *J. Colloid Interface Sci* 42:8 (1973).

题10：M. Muramatsu, K. Tajima, M. Iwahashi, and K. Nukina, *J. Colloid. Interface Sci.* 43:499 (1973).

题11：B. W.Barry and G.F.J.Russell, *J.Colloid Interface Sci.* 40:174 (1972).

题13：T. Allen and R. M. Patel, *J. Colloid Interface Sci.* 35:647 (1971).

题14：R.L.Hoffman, D. G. McConnell, G.R.List, and C. D. Evans, *Science* 157:550 (1967).

参 考 文 献

[1] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (2nd ed.), Wiley-Interscience, New York, 1967.

[2] J.T.Davies and E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York, 1961.

[3] G. L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface*, Wiley-Interscience, New York, 1966.

[4] J. J. Kipling, *Adsorption from Solutions of Nonelectrolytes*, Academic Press, New York, 1965.

[5] V. I. Klassen and V. A. Mokrousov, *An Introduction to the Theory of Flotation*, Butterworth, London, 1963.

[6] V.K.LaMer (ed), *Retardation of Evaporation by Monolayers*, Academic Press, New York, 1962.

[7] L. I. Osipow, *Surface Chemistry*, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1962.

[8] A. M. Schwartz, "The Physical Chemistry of Detergency," in *Surface and Colloid Science*, Vol. 5 (E.Matijevic, ed.), Wiley-Interscience, New York, 1972.

第八章　气-固界面上的物理吸附

§8.1 引　言

固-气界面上的吸附作用传统上分成两大类：化学吸附与物理吸附。顾名思义，前一类吸附非常接近于在吸附剂与吸附物之间形成化学键。由此产生的两项后果是：吸附的热效应可以和伴随一般化学反应的热效应相比拟，以及化学吸附过程并不总是可逆的。例如，有可能在碳上吸附（化学吸附）氧而脱附CO或CO_2。另一方面，在物理吸附中能量效应可以和伴随物理变化（例如液化作用）的热效应相比拟，并且对于非孔性固体，物理吸附是完全可逆的。两类吸附中物理吸附比较简单容易些，并且为了解化学吸附提供所需要的基础知识。我们对固-气界面的讨论将只限于仅仅存在物理吸附的情形。

和物理吸附有关的题目可以有几种不同的分类方法。我们主要讨论非孔性固体，只是在§8.11中简短地讨论多孔性材料。为方便计，吸附的程度可分为三个等级：亚单层、单层和多层。我们将按照这一顺序对其进行讨论。吸附的热力学可以围绕实验等温线或是围绕量热数据展开。在本章介绍时，我们将采用前一种做法。最后，从二维状态方程考虑，或是用统计热力学的配分函数，或是自动力学论述，都可以推导出等温线。虽然这些方法没有什么根本上的不同，但在形象化的难易上有所差别。我们对每个方法都举些例子讨论。最后，本章很多内容将逐步引向并围绕着用气体吸附测定比表面而展开。为此目的，低温N_2吸附和BET分析方法得到非常广泛的应用，故这些题目，尤其是实验方法将受到特别的注意。

§8.2 气体吸附：实际与理论等温线

对于气相在固体底基上的吸附，很难提出一项简明的介绍。这个题目因下述几点而复杂化：(a) 固体表面的不均匀是出了名的；(b)必须承认化学吸附与物理吸附同时发生的可能性；(c)存在着这样的问题，即究竟是什么能构成对这种吸附的满意描述？

实验上测量的是在恒定温度下单位重量吸附剂吸附的气体量随压强的变化关系。当然，实验可以在几个温度下重复。从实用观点，凡属能够把物质的吸附量和吸附剂的比表面联系起来，并能正确预言此种吸附是如何随温度而变化的，那末这样的见解可以认为是成功的。从理论观点，希望用分子性质，特别是用吸附物质的状态方程来说明吸附作用，这时把吸附物质的状态当作是物质的二维态。

如同我们在本章进程中将看到的，这两种途径往往是冲突的。对此，在§8.6中讨论的Brunauer，Emmett和Teller(BET)吸附等温线是个极好的例子。BET等温线根据的模型受到了许多理论工作者的批评。同时，等温线本身事实上已成为自气体吸附数据测定比表面的标准公式。Ross[8]形象地总结了这种情况，把它比作是一位名厨师从下脚料调制出一道美味的菜。对有些人来讲，最终结果至为重要：佳肴。对其他一些人来讲，原料支配着他们的意见：下脚料。为了对这一领域的现状提出一个比较准确的图象，对这两种观点都予以介绍是必要的。我们将设法不过于偏向某一边，而是对每种观点给予一些说明。就表面化学与胶体化学间的联系而言，对于气体吸附的测量，其主要兴趣是测定质点的比表面，由此可以根据式(1.2)求得等效半径。

在我们着手讨论个别的等温线及其不同的处理途径之前，先对测定等温线的实验条件讲几句将是有用的。我们将在§8.8中详细考察气体吸附的实验方面。目前，所需提及的是大多数的这类

实验是用低于临界温度的气体在高比表面的固体上进行的。由于吸附剂是固体，我们不能测量γ和利用Gibbs公式求出表面过剩量；而是必须直接测定吸附量，就象自溶液中吸附于固体表面上的情形一样。溶液吸附实验更难解释，因为溶质和溶剂都可以吸附，并且得到象图7.17那样的外形奇怪的等温线。对于气体来说，这类竞争和我们无关（我们不考虑自混合气体的吸附）。尽管气体吸附来得单纯，但实验仍然是靠测量体系达到平衡时出现的体相性质的变化，在气体情形下是测量气体压强的变化。固体面积大和低温都很必要，为的是产生足量的吸附，使之根据差值能准确测量出来。原则上，可以进行吸附研究的压强范围是从零至p_0，p_0是物质在实验温度下的饱和压强或正常蒸气压。在这一范围的低压端吸附很少，故等温线的测定牵涉到在低压下测量压强的小量变化。这在实验上不容易做，可是比较现代的低压技术已经大大扩大了这个范围。随着压强接近p_0，吸附量往往迅速增加，由于出现多层吸附而仿佛预示要有相分离；在多层吸附中大多数吸附分子表现为宛如其处于体相液态。事实上，若固体为多孔性，在$p<p_0$时蒸气竟然可以凝结在小孔内。我们在§8.11中将联系毛细凝结讨论这种现象。

在这节引言之后，现在我们来着手介绍关于二维状态方程和吸附等温线间关系的一些具体例子。

§8.3 二维状态方程与等温线

为了了解二维物质的状态方程和吸附等温线是如何相联系的，我们回到Gibbs公式[或(7.40)]：

$$-d\gamma=\Gamma_2 d\mu_2 \qquad (1)$$

我们在这里涉及的是自气相的吸附，所以化学势和气体压强间有联系，即

$$\mu_2=\mu_2{}^0+RT\ln fp \qquad (2)$$

式中，f是活度系数[参看式(7.41)和(7.42)]。在此项讨论中，我们假定气体表现出理想性，但在分析实验结果时有可能还必需包括气体的非理想性所要的校正项。合并式(1)与(2)得出

$$-d\gamma = RT\Gamma_2 d\ln p \tag{3}$$

在这里为方便计，可利用式(7.37)自式(3)中消去Γ_2，并且表面过剩表示为单位面积上吸附的摩尔数：

$$-d\gamma = \frac{nRT}{A}d\ln p \tag{4}$$

其次，我们用样品重量与比表面的乘积替代式中的A，得到

$$-d\gamma = \frac{RT}{A_{sp}}\frac{n}{w}d\ln p \tag{5}$$

对于给定的吸附剂和等温实验言，T与A_{sp}为恒定值。比值n/w是平衡吸附量，也是p的函数。因此，式(5)可积分如下：

$$-\int d\gamma = \frac{RT}{A_{sp}}\int \frac{n}{w}d\ln p \tag{6}$$

考虑到p趋近零时n/w变为零，由此可求出积分常数。在这种情况下$\gamma \to \gamma_0$；所以，式(6)变成

$$\gamma_0 - \gamma = \pi = \frac{RT}{A_{sp}}\int_0^p \frac{n}{w}d\ln p \tag{7}$$

若实验等温线（n/w为p之函数）为已知，则式(7)可以用计算方法或者图解方法积分，给出二维压强对覆盖度的函数关系。因此，这项关系式建立了表征表面相和体相的二维压强和三维压强间的关系。

作为对自式(7)所能获得的情报性质的说明，假定我们考虑的情况是气体的平衡吸附用下述等温线描述：

$$\frac{n}{w} = mp \tag{8}$$

式中，m是一常数。式(7)与(8)可以合并成

$$\pi=\frac{RT}{A_{sp}}\int_0^p mp\frac{dp}{p}=\frac{RT}{A_{sp}}mp=\frac{N_A kTn}{A_{sp}w} \tag{9}$$

因为$A_{sp}w/nN_A$这个量等于σ，式(9)可以写成

$$\pi\sigma=kT \tag{10}$$

此即表面相的二维理想气体定律！

与这个表面状态方程相关连的吸附等温线，即式(8)，和描述稀溶液蒸气压的方程相类似，称做Henry 定律极限。于是，常数m是用于吸附时的Henry 定律常数。当吸附作用用 Henry 定律极限描述时，吸附态表现为象一个二维理想气体。

若吸附剂的比表面和吸附物的截面积为已知[式(7.76)]，式(8)也可以写成

$$\theta=m'p \tag{11}$$

因此我们看到，服从Henry定律意味着θ对p的对数-对数图是斜率为1的一条直线。图8.1 表示以这种方式作图时压强低至10^{-10}毛，在77.4K 下吸附的一些实验结果。注意：甚至在这么低的压强下，也还没有达到Henry 定律极限（符合 Henry 定律极限则图8.1中直线为45°），不过氩在 Pyrex* 上看来象是接近这一极限行为。还要注意的是，在求θ值时引入的任何误差会使这些曲线上下移位，但不改变曲线的斜率。因此，我们可以得出结论，正如水相底液上的单层一样，吸附层符合理想气体定律是极难观察到的一类行为。其含意是在很低的表面覆盖度时，对二维理想性有显著的偏离即已开始。

一般说来，吸附分子可能参与两类不同的相互作用。吸附分子与吸附剂之间有相互作用，吸附分子自身之间有相互作用。在 Henry 定律区域，我们已经看到吸附层表现为理想的。考虑到表面浓度低（θ很小），这是可以预料到的。但是，吸附分子肯定和吸附剂有相互作用，并且当覆盖度很低时相互作用能量也许对表

* 一种耐热硬质玻璃——译者注。

面不均匀性非常敏感。首先是在表面上的“热点”* 吸附，接着是能量低些的地方，然后是正常的表面位置。在§8.5和§8.10中我们将看到：对几个不同温度下测得的等温线可以怎样来解释，以得出关于吸附能的数据。

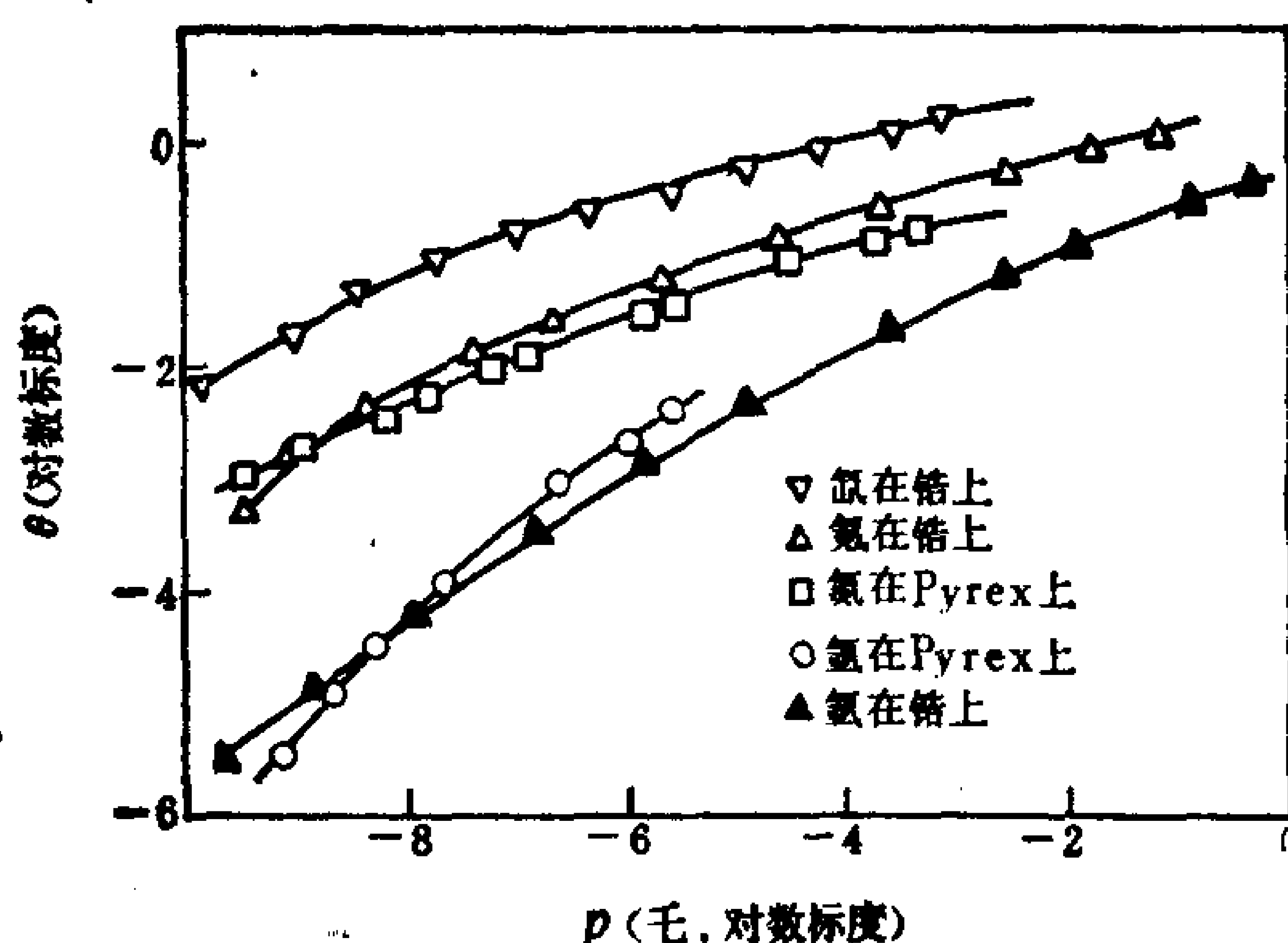


图8.1　氙，氪，氩在锆上和氪，氩在Pyrex上的logθ-log$p$图
(引自Hobson[6])

吸附分子可能有的第二种类型的相互作用，是吸附物-吸附物的直接相互作用。这种相互作用预期会导致二维相对理想性的偏离，正如其导致体相气体偏离理想行为一样。这样，对吸附分子提出了一些表面状态方程，它们和用于非理想体相气体的状态方程相类似。这些方程中最为简单的是考虑到排除面积校正项〔参看式(7.23)〕：

$$\pi(\sigma-\sigma^0)=kT \tag{12}$$

我们现在来考虑与这个二维状态方程相关连的吸附等温线的性质。

式(12)可以做为自状态方程求等温线的出发点。自此式得出

* 指活性最强处——译者注。

$d\pi$为

$$d\pi = -kT(\sigma - \sigma^0)^{-2}d\sigma \tag{13}$$

其次，我们记得，按照式(7)则

$$d\pi = -d\gamma \tag{14}$$

并且

$$\sigma = \frac{A_{sp}w}{nN_A} \tag{15}$$

因此，式(5)可以写成

$$\frac{\sigma d\pi}{kT} = d\ln p \tag{16}$$

合并式(13)与(16)得到

$$-\frac{\sigma d\sigma}{(\sigma - \sigma^0)^2} = d\ln p \tag{17}$$

设将此式左方的分子与分母皆除以σ^0，且暂时令$\sigma/\sigma^0 = x$，则式(17)变成

$$-\frac{xdx}{(x-1)^2} = d\ln p \tag{18}$$

此式左方是个标准积分。求出积分值后得出的结果是

$$-\ln(x-1) + \frac{1}{x-1} = \ln p + C \tag{19}$$

我们称为x的这个量亦可认作是$1/\theta$：

$$x = \frac{\sigma}{\sigma^0} = \frac{1}{\theta} \tag{20}$$

因此，式(19)可以写成

$$\ln\frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\theta}{1-\theta} = \ln p + C \tag{21}$$

其次，我们对积分常数C求值。我们知道，当$p \to 0$时$\theta \to 0$，因此初看起来，我们想使C等于零。但是必须记住，当$p \to 0$时Henry

定律一定能应用。如果我们令$C=\ln m'$，m'的定义由式(11)所规定，则此项条件得到满足。于是

$$\ln\frac{\theta}{1-\theta}+\frac{\theta}{1-\theta}=\ln p+\ln m' \tag{22}$$

当$\theta\to0$时检验式(22)的极限值，可以不费力地证明这一点。

对方程的两边取反对数，式(22)亦可写成

$$m'p=\frac{\theta}{1-\theta}\exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \tag{23}$$

在小的θ值范围、但仍超出Henry极限的情形下，考察这种形式的等温线是很有意思的。这时，指数项趋近于1和式(23)变成

$$m'p=\frac{\theta}{1-\theta} \tag{24}$$

或

$$\theta=\frac{m'p}{1+m'p} \tag{25}$$

此式的形式和Langmuir公式相同[参看式(7.72)]。式(23)亦显示出当$m'p\gg1$时，θ趋近于1作为其上限。因此，在上限和下限处式(23)给出的结果和Langmuir公式的都一样；在中间值处这两个函数稍有不同，但在符合实验数据方面多半难于将它们区别开来。

在总结本节结果时，可以指出以下几点：

1. 原则上，无论从哪一方向出发，把吸附等温线和二维状态方程相联系起来都是可能的。这就是说，我们可以从实验等温线开始而导出与之相关连的状态方程［例如从式(8)得到式(10)]；或者，我们可以从状态方程出发而得到等温线[例如式(12)和(23)之间的推导]。
2. 状态方程的复杂性稍有增加，就导致复杂得多的吸附等温线公式。复杂的等温线所具有的特征，比其简单的等温线大体

上也具有。这意味着根据对实验数据的拟合优度，从不同的等温线中作出抉择是非常困难的。所以，从一条实验等温线难以得出二维表面相是什么样的结论。

3. 但是，二维状态方程是等温线的有用的来源，尽管对等温线做出检验必须根据某些准则，而不单是根据其描述吸附的能力。举例来说，等温线预言吸附的温度依赖性或者吸附剂比表面的能力，比起仅仅描述n/w随p增大的方式来说，是对等温线的更为灵敏的检验。

下一节中，我们将简短介绍因考虑二维状态方程而已经得出的其他一些等温线。

§8.4 自表面状态方程得出其他等温线

二维状态方程中非理想性更甚者，可以用范德华公式的类似式表示之：

$$\left(\pi+\frac{a}{\sigma^2}\right)(\sigma-b)=kT \tag{26}$$

式中的b因子与式(12)中的σ^0原则上是等同的。此表示式之所以特别有意思，是在于存在某个温度，高于此温度式(26)只有一个实根，低于此温度有些π值对应于三个θ值。这种情况示意地表示于图8.2(a)中。对于体相气体以及水面上的不溶性单层而言，有三个根的区域等同于两相平衡区域。有沒有证据表明在固体底基上二维的吸附气体层中也有这类相平衡？图8.2(b)表示温度范围约自77至91K时，氪在经特殊处理过的石墨上吸附的一些数据。这些画出的图是吸附等温线，不是π-σ图；尽管如此，有一个两相区，其临界温度在86K附近，证据是十分清楚的。Kr的体相临界温度是210K，故其二度空间的临界温度值约为三度空间值的41%。

仿照推导式(23)时所用的方法，导出与二维态范德华公式相

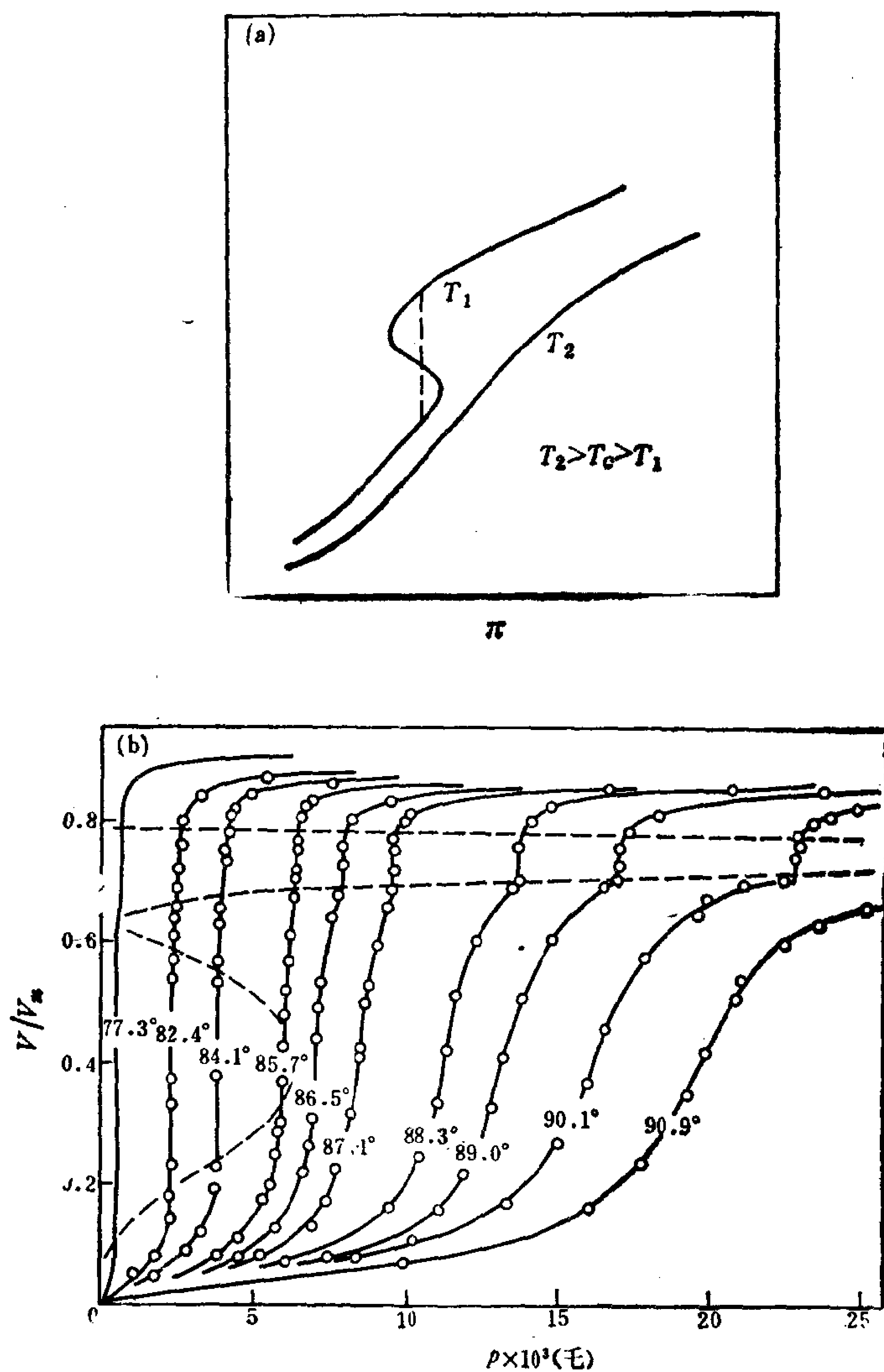


图8.2 (a)在二维临界温度附近，$\pi\sigma$等温线的示意说明；
(b)氪在层离石墨上吸附的实验数据，显示出类似特征。
〔数据来源：A.Thomy and X.Duval, *J.Chim.Phys.* 67:1101 (1970) .〕

对应的等温线的数学式是可能的。不过计算冗长乏味，对吸附态的本性也没有得出新的见识。因此，我们不打算详细说明推导。最终的结果用下面式子表示：

$$m'p = \frac{\theta}{1-\theta}\exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a\theta}{bkT}\right) \tag{27}$$

注意当 a 等于零时，式(27)变得和式(23)一模一样。再加上另外几点假设后，得出的预测是：按照这一模型二维临界温度应是三维临界温度值的一半。正如刚才指出的，Kr的两个 T_c 值与这一预言接近，氩的相应值为65和151K。

图8.2(b)中另一个特点值得补充说明，此即θ值范围为0.65至0.78时等温线上有第二组垂直线段存在。这使人想到在二维物质中有第二个相平衡，它也许类似于水面上单层的L_1与L_2态间的转变，或者类似于液-固转变。实际上，超出这个第二两相区之后，等温线的斜率陡然变成另外一种样子，即对应于压缩性低得多的表面态。

在研究这项特征产生的后果之前，首先必须弄清楚，此项结果不是表面不均匀性所引起的假象。我们注意到：收集图8.2(b)中的数据所用的石墨底基是经过“特种处理”的，这项处理的一些细节在这里应予提及。在一根 Pyrex 玻璃管的对向两端分别放上石墨和无水$FeCl_3$；然后将排气后的玻璃管封死，并加热到300℃左右。在管子对向两端之间保持小的温度梯度，使得 $FeCl_3$ 蒸馏到石墨上，在那里发生反应生成层间化合物。将层间化合物快速加热到900℃或更高的温度，结果使$FeCl_3$排出，并伴随着石墨剥离成薄层。最终的产品称做层离石墨，其比表面比原来的石墨样品大体上高出二个数量级。如果把微量的$FeCl_3$全都除去，那么新露出的石墨面构成非常均匀的固体吸附剂。有一些证据说明，在母体石墨上测得的等温线中所观察到的垂直线段，和层离石墨上观察到的是相同的垂直线段。这证明这些特征不是层离过程引起的假象。

有了这些看法，就可以考察和研究二维物质的另一个状态方程。从不溶性单层的（近似于）线性的π-σ 等温线类推，对相对地不易压缩的表面态[例如图8.2(b)中高于$\theta\simeq0.70$时]，可以近似地用下述类型的方程描述之：

$$\pi = -m\sigma + b \tag{28}$$

参数m与b仅仅是经验常数。自式(28)得出

$$d\pi = -m d\sigma \tag{29}$$

将其代入式(16)得到

$$-\frac{m\sigma d\sigma}{kT} = d\ln p \tag{30}$$

此式很容易积分而得到

$$-\frac{m\sigma^2}{2kT} = \ln p + C \tag{31}$$

我们不用费心去求出这个方程中的积分常数值。我们倒是注意到$\sigma = A_{sp}w/N_A n$；因此，式(31)可以写成

$$\ln p = -\frac{m}{2RT} A_{sp}^2 \left(\frac{n}{w}\right)^{-2} + C \tag{32}$$ *

这是吸附等温线的一种形式，称做Harkins-Jura 公式。此式提出，以$\ln p$对$(n/w)^{-2}$作图应成一直线，其斜率正比于比表面的平方值。用已知表面积的固体做实验，已经观察到式(32)所预示的线性。此外，观测到的斜率和A_{sp}^2之间的比例常数与吸附剂的本性大致无关。因此对某一类吸附物，可以用A_{sp}为已知的固体"校准"这一方法；然后采用同一种吸附物可以测定一未知物的比表面。

因此，Harkins-Jura 等温线提出了用气体吸附研究来测定比表面的可能性。这很可能是自气体物理吸附的任何研究所得出的最重要的实际资料。Harkins-Jura 公式只是允许求得A_{sp}值的许

---

* 原文式(32)的分母$2RT$误为$2kT$——译者注。

多等温线中间的一种。虽然式(32)可以给出满意的A_{sp}值，但此式在分子水平上仍有某些需要改进的地方。

我们已经看到，Harkins-Jura 模型中用以表征表面的凝聚态只有当$\theta\to1$时才出现。然而，物理吸附在大多数情况下，并不出现吸附的饱和极限。随着$p\to p_0$，物质吸附量的增加呈渐近性。对于这一观察结果，多层吸附是唯一合理的模型。除了一些特殊情况外，$\theta=1$附近由于开始多层吸附而显得含义模糊。总之，Harkins-Jura 模型所描述的情况和宏观观察所提出的情况之间存在不一致。我们在前面注意到，许多等温线对其推导时的假设并不敏感。与此种观察一致的是，尽管有这些缺点，Harkins-Jura 公式的确符合范围颇广的实验数据，并给出合理的比表面数值。这是“下脚料-名厨师”情况的一例。我们不久将看到，这仅是若干这样的情况中的一个而已。

到目前为止，我们的途径一直是在相应的二维物质的状态方程的基础上讨论吸附等温线。这种方法容易形象化，并且和液体表面上的吸附形成对比。但无论如何，这不是唯一的做法。在下一节中，我们考虑在推导吸附等温线时应用统计热力学。在随后的几节中，我们将探讨其他的一些途径。

§8.5 配分函数与等温线

配分函数是统计热力学的主要特点。从配分函数，对各种热力学变量，例如熵、焓和自由能可以求值。原则上，从配分函数导出一体系的状态方程也是可能的。

鉴于从二维状态方程能够导出吸附等温线，故自配分函数也能导出等温线应是显而易见的，因为状态方程含蓄地包含在配分函数中。配分函数的使用非常普遍，但它也相当抽象，而数学上的困难往往令人生畏（注意上一段句子中谨慎地写有“原则上”几个字）。我们并不企图对用统计热力学方法推导得出的一些吸

附等温线做全面的讨论，而只是用这一方法导出自气相吸附的Langmuir公式。有兴趣的读者可找到这一方法的其他例子，对此已由Broeckhoff和van Dongen[2]做了讨论。统计力学不依赖于图象模型，而是从体系能态的数学陈述出发。然而实际的结果是：这种避免更多的力学模型的做法，有助于更加清楚地揭示其物理现象基础。

对理想（体相）气体的统计热力学作一简短复习，对我们开始讨论会有帮助。除了复习一些有关的物理化学内容外，它将给我们提供一些也许是有用的表达式，因为二维理想气体定律作为极限情形适用于吸附分子。

对配分函数用下式定义之：

$$Q = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \tag{33}$$

式中，g_i 和 ε_i 分别代表第 i 种状态的简并度与能量。配分函数的一项重要性质是可以因子分解成平动与内部运动自由度贡献项：

$$Q = Q_{trans} Q_{int} \tag{34} $$ *

对于理想气体，对配分函数的平动部分求值比较容易。将其数值代入式(34)，对于温度为 T，在体积 V 中的 N 个质量为 m 的分子得到：

$$Q = \frac{1}{N!}(Q_{trans} Q_{int})^N = \left[V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\right]^N \left(\frac{e}{N} Q_{int}\right)^N \tag{35}$$ **

自此式最容易求算的量是Helmholtz自由能 A：

$$A = -kT\ln Q \tag{36}$$

---

* 下标trans代表平动，int代表内部运动——译者注。

** 式(35)中 h 是普朗克(Planck)常数，e是自然对数之底(≃2.71828)。此式展开时用到Sterling公式 $\ln N! = N\ln N - N$，N是大的整数——译者注。

对其他的种种热力学函数求值，可以自 A 得出。例如，化学势——在平衡计算中为均等的量，是

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i}\right)_T = -kT\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i} \tag{37}$$

又，为了计算状态方程，我们还记得

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \tag{38}$$

例如，将式(35)和(36)代入式(38)，我们得到理想气体定律：

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q(V)}{\partial V}\right)_T = kT\left[\left(\frac{\partial \ln V^N}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial(\text{const})}{\partial V}\right)_T\right]$$

$$= kT\frac{\partial \ln V^N}{\partial V} = \frac{NkT}{V} \tag{39}^*$$

用统计热力学方法推导吸附等温线，其步骤如下：首先提出描述体相和表面相的适当的配分函数。通常假定体相的配分函数即为理想气体的配分函数。如果想要的话，自表面相之配分函数可以确定二维物质的状态方程，不过状态方程不再是必不可少的了。前面刚给出的关系式可用来求算体相中和表面上吸附物的化学势。表面化学势与体相化学势相等构成平衡等温线。

我们将应用这一方法来推导 Langmuir 等温线，一是用以说明方法本身，二是了解对表面能态所假设的性质，而等温线的推导即基于所假设的性质。

Langmuir 等温线是基于定位吸附这一假设。这意味着吸附分子对某种表面位置具有很高的统计择优性，以致它处于吸附态时具有微不足道的平动熵。因此，对于吸附分子和吸附剂间相互作用十分专一的化学吸附来讲，定位吸附似很合理。对于非特殊的物理吸附而言，更为合理的图象似乎是非定位层或者活动层。我们已讨论了 Henry 定律类型的等温线和理想气体状态方程，它们是和最简单类型的活动性吸附相关连的。

---

* 对原文式中一些不妥处已做了订正——译者注。

表面上的吸附位置假定是均匀的，结合吸附物时每个分子的能量为 ε，或者每摩尔为 E。也就是说，分子处于气态时的势能为零，处于吸附态时是 $-\varepsilon$。注意此吸附能是吸附分子与吸附剂间相互作用的特征值。因此，不仅表面上各处，而且表面覆盖度不同时，吸附能都是相同的。这等于是说，吸附分子彼此之间沒有相互作用。

假定表面由 S 个吸附位置构成。假设我们考虑的情形是其中的 N 个位置被占，也就是说吸附了 N 个分子。为了写出表面分子的配分函数 Q，我们应该问问：这些分子和气相（g）中的分子有何不同？某些内部运动自由度可能由于吸附而有所变化（Q^s_{int}），但最值得注意的差别在于平动自由度。吸附分子从三个等价的平动自由度变为两个受很大限制的平动自由度（记住吸附是定位的），还有一个与表面垂直的振动自由度：

$$Q^g_{trans,3d} \to Q^s_{trans,2d} Q^s_{vib} \tag{40}$$ *

有了这些概念，我们可以得出全体表面分子的配分函数如下：

$$Q^s = g_N\left\{Q^s_{trans,2d}Q^s_{vib}Q^s_{int}\exp\left[-\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right)\right]\right\}^N \tag{41}$$ **

这个表示式中的简并度因子 g_N 代表 N 个分子放在 S 个位置上的可能的方式数，它用组合公式表示（见§3.8）：

$$g_N = \frac{S!}{N!(S-N)!} \tag{42}$$

合并式(41)与(42)得到吸附分子配分函数的下述示式：

$$Q^s = \frac{S!}{N!(S-N)!}(Q^s_{trans,2d}Q^s_{vib}Q^s_{int})^N\exp\left(\frac{N\varepsilon}{kT}\right) \tag{43}$$

* 下标vib代表振动，2d代表二维，3d代表三维——译者注。

** 原文此式指数项漏掉 kT，写成 $\exp[-(-\varepsilon)]$，现已订正——译者注。

将式(36)应用于式(43)，得出吸附分子的 Helmholtz 自由能：

$$A^s = -kT\Big[\ln S! - \ln N! - \ln(S-N)! + \frac{N\varepsilon}{kT} + N\ln Q^s_{trans,2d}Q^s_{vib}Q^s_{int}\Big] \tag{44}$$

由于N和S是大数，用 Sterling 近似式可以将阶乘展开($\ln x! \simeq x\ln x - x$)，而得到

$$A^s = -kT\Big[S\ln S - N\ln N - (S-N)\ln(S-N) + \frac{N\varepsilon}{kT} + N\ln Q^s_{trans,2d}Q^s_{vib}Q^s_{int}\Big] \tag{45}$$

按照式(37)，将此式对N微分即给出吸附分子的化学势：

$$\mu^s = kT\left(\ln\frac{N}{S-N} - \frac{\varepsilon}{kT} - \ln Q^s_{trans,2d}Q^s_{vib}Q^s_{int}\right) \tag{46}$$

吸附分子与气态分子间的平衡条件要求吸附物质在气相中和在吸附态的化学势相等

$$\mu^s = \mu^g \tag{47}$$

将式(36)与(37)应用于式(35)，又因为$V = NkT/p$*，故理想气体的化学势为

$$\mu^g = -kT\ln\frac{kT}{p}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}Q^g_{int} \tag{48}$$

令式(46)与(48)相等，则

$$\frac{N}{S-N} = \frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \times \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\frac{Q^s_{trans,2d}Q^s_{int}Q^s_{vib}}{Q^g_{int}} \tag{49}$$

---

① 原文此式写为$V = RT/p$，不妥——译者注。

我们可以把下列诸项合在一起而定义为一个新量 K

$$K=\frac{1}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\frac{Q^s_{\mathrm{trans,2d}}Q^s_{\mathrm{vib}}Q^s_{\mathrm{int}}}{Q^g_{\mathrm{int}}} \tag{50}$$

用 K 来表示，式(49)变成

$$\frac{N}{S-N}=Kp \tag{51}$$

现在我们将左方的分子与分母皆除以 S，并考虑到 $N/S=\theta$，则得到

$$\frac{\theta}{1-\theta}=Kp \tag{52}$$

或

$$\theta=\frac{Kp}{1+Kp} \tag{53}$$

此即 Langmuir 吸附等温线的两种形式[参看式(7.72)]。

式(50)规定的 K 这个量可以不费力地进一步稍加展开。从三维配分函数，即式(35)类推，可以写出二维配分函数。为此，用吸附分子所能占用的面积 σ 代替 V；又因为这时涉及的是两个自由度而不是三个自由度，故指数采用2/2(=1)而不用3/2。所以，我们写成

$$Q^s_{\mathrm{tras,\ 2d}}=\sigma\frac{2\pi mkT}{h^2} \tag{54}$$

若振动量子态之间的能量差很小，则振动配分函数可以近似地表示为

$$Q^s_{\mathrm{vib}}=\frac{kT}{\varepsilon_{\mathrm{vib}}} \tag{55}$$

对于物理吸附而言，这种近似处理预期是成立的。最后，振动能可以用 $h\nu$ 替换，ν 是吸附分子相对于吸附剂振动时的频率；

$$Q_{vib}^{s} = \frac{kT}{h\nu} \tag{56}$$

将式(54)，(56)与(50)合并，得出

$$K = \frac{\sigma}{\nu}(2\pi mkT)^{-1/2}\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)\frac{Q_{int}^{s}}{Q_{int}^{g}} \tag{57}$$

应该注意，正如式(53)所要求的那样，K这个量的cgs制单位是平方厘米/达因，即压强单位的倒数。

我们从式(7.80)看到，Langmuir公式经重新整理成相应的形式后，可以对其参数图解求值。对于气体吸附，这时式子变成

$$\frac{p}{n/w} = mp + b \tag{58}$$

它预示以$p/(n/w)$对p作图得一直线，并且

$$斜率 = m = \frac{N_A\sigma}{A_{sp}} \tag{59}$$

和

$$\frac{斜率}{截距} = \frac{m}{b} = K \tag{60}$$

图8.3表示氯乙烷在木炭上的一些吸附数据。由于这些数据是从不同温度下收集到的，故数据按式(58)处理时，用比值p/p_0做为独立变量。也就是说，为了比较不同温度下的吸附，将压强表示为该温度下平衡蒸气压的分数。按照Langmuir公式的直线形式[式(58)]作图时，图8.3的三个温度中每个温度的数据都给出很好的直线。得到的三根直线的斜率相差不超过2.5%，说明接近于有一个共同的饱和吸附量，即每克木炭约吸附0.511克氯乙烷。三个斜率/截距值给出每个实验温度下的K值。以$\ln(K\sqrt{T})$对$1/T$作图时，这些K值符合下面的表示式：

$$K = \frac{1.28}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{3330\text{cal/mole}}{RT}\right) \tag{61}$$

由于温度范围太窄和点的数目太少，所以不能很精确地确定此式中的常数数值。尽管如此，式(57)相当好地描述了等温线的温度变化关系。正如前面指出的，和仅仅找出吸附数据间的关系相比，对吸附的温度依赖关系能够作出正确预测的能力，是对等温线公式的一项更为严格的考验。不过，能独立求算吸附能还是非常合乎需要的。对于吸附能，虽然3300cal/mole似是合理的数值，但也还有可能属于实验体系和Langmuir模型间一些互相抵偿的偏差所造成的假象。

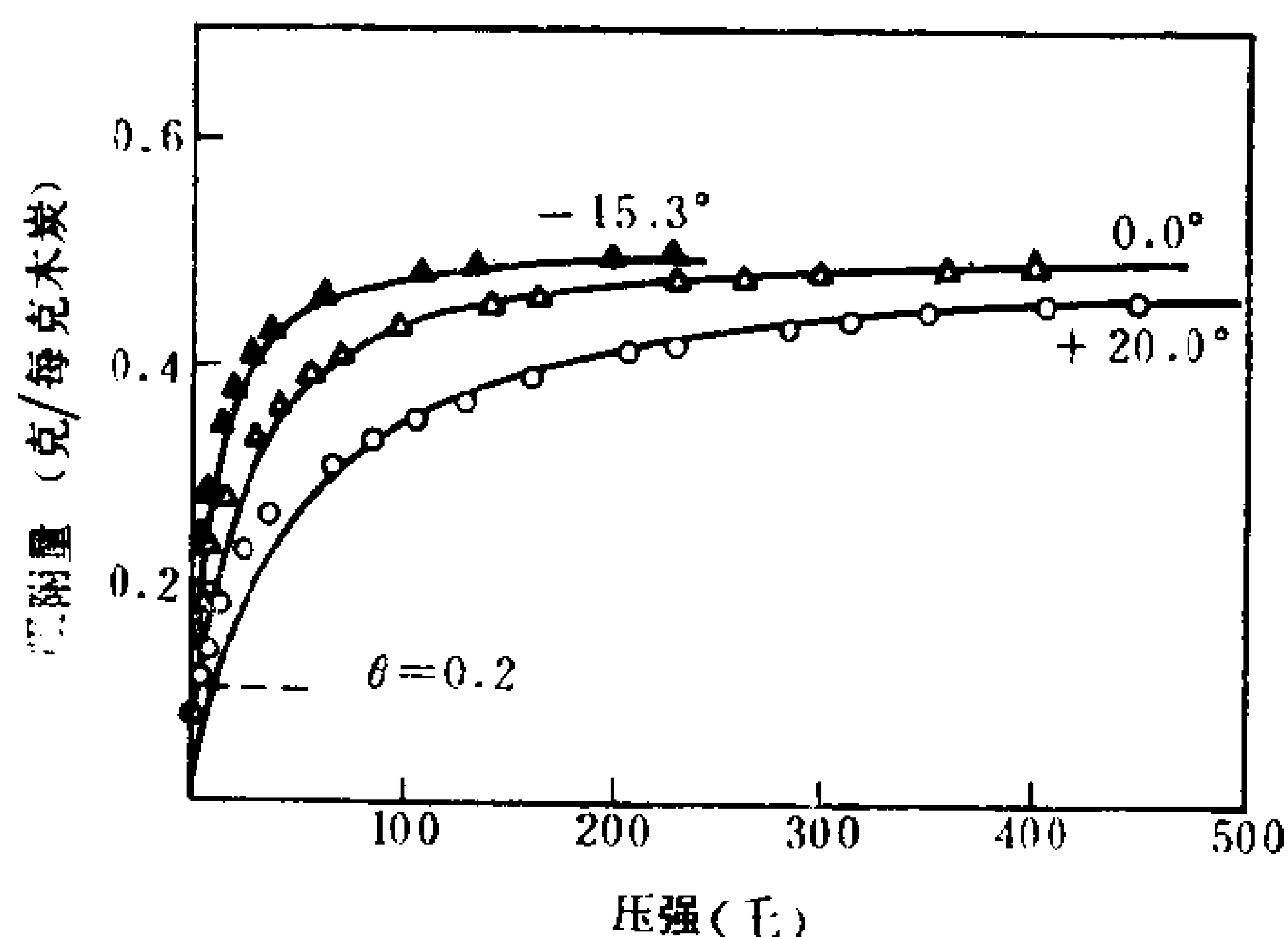


图8.3 表示氯乙烷在−15.3°、0.0°和20°C时在木炭上的吸附量是怎样随压强变化的曲线图。[数据引自F. Goldman and M. Polanyi, *Z. Phys. Chem.* 132:321(1928).]

怎样会出现这种情况的？自图8.4可以得到有关的说明。此图表示对于一个实际体系，式(51)中的K可能随θ变化的几种不同的方式。曲线1表示不随θ变化，因此符合Langmuir假设。曲线2表示K随着表面覆盖度的增加而下降。这暗示ε值大的“热点”首先被覆盖，而且一旦最活泼的位置被覆盖后，曲线形状变平。曲线3描述的是随着覆盖度的增加ε也增大的情况。这

可能是吸附分子间的侧向相互作用引起的，此项效应随吸附量增加而增强。曲线 4 可以认为是曲线 2 与曲线 3 所分别显示的行为的组合。在每一种情况下，存在着 K 值基本上是个恒定值的覆盖度范围。倘若这个范围比较宽，所对应的区域中落有许多实验点，那末 Langmuir 公式可以相当满意地代表实验数据，但式(61)中吸附能的含义变得十分模糊不清。

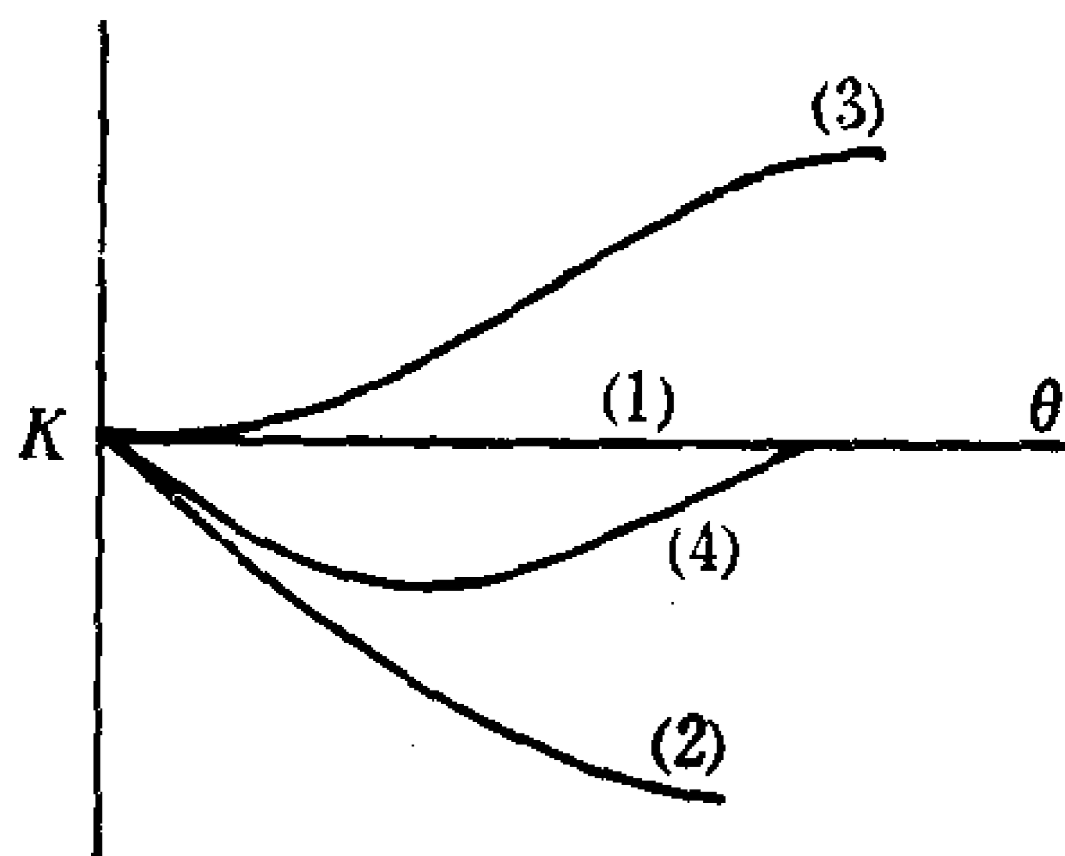


图8.4 表面不均匀性(曲线 2)和吸附分子间侧向相互作用(曲线3)对K的影响相互有抵偿的示意说明。这些效应合在一起(曲线 4)，可似接近于 Langmuir 模型的假设(曲线1)。

直到现在，我们把注意力集中在显示出饱和极限的吸附等温线上，此即通常与单层覆盖相关联的效应。我们已经看到有两种方法可以得出描述这类吸附的公式：借助于 Gibbs 公式从二维状态方程出发，或者借助于统计热力学从配分函数出发。下面我们将开始注意多层吸附。与此同时，我们将介绍导出等温线的第三种方法，亦即动力学途径。

§8.6 多层吸附：BET公式

如前所述，进行气体吸附研究的压强范围是从零一直到吸附物质的饱和蒸气压 p_0。一个小质点上的吸附层可以方便地看成是在 p_0 时出现相分离的潜在成核中心。这样，在压强范围的上限处，看来吸附与液化将会合在一起。压强很低时，吸附分子限于单层似属合理。然而在上限处，液化作用之即将来临提示吸附分子可以超过一层厚。有大量的证据支持这样的看法，即多层吸附是非孔性固体上物理吸附的很普遍的形式。在这一节中，我们将

主要是涉及S. Brunauer, P. H. Emmett和E. Teller于1938年导出的吸附等温线；这个理论和最后得到的公式一直是用三位作者姓名的第一个字母来命名的：BET。

BET等温线后来曾用种种方法推导得出，但我们将仿照原来的推导方法：对平衡态的动力学描述。如同Langmuir等温线一样，BET理论也是从假设定位吸附开始的。但是，对可能吸附的分子层数未加限制。所以，随着压强的增大，表面是不会饱和的。一般说来，推导中假设在平衡时每一层的吸附速度和解吸速度是相等的，并假设只有当吸附层是露出的，亦即如果没有其他的吸附层在其上面堆积，此特定的一层才能发生吸附或解吸* 。

让我们来考虑总共有S个吸附位置构成的表面，其中S_1个位置为吸附分子所占有，其厚度为一分子。因此，空位置数S_0是$S-S_1$。当分子附着到空位上的速度和分子自单层区逃逸的速度相等时，我们规定这两种表面位置处于平衡。吸附过程的速度正比于压强和可利用的位置数：

$$R_a = k_a p S_0 \tag{62}$$

解吸速度正比于已占有的位置数：

$$R_{d,1} = k_{d,1} S_1 \tag{63}$$

式(63)中R_d和k_d带的下标1提醒我们，它们只是指第一层而言。平衡时，式(62)和(63)所表示的速度相等：

$$k_a p S_0 = k_{d,1} S_1 \tag{64}$$

此刻，中断对BET的总的推导而来考虑吸附只限于单层这种特殊情形下的式(64)是有益的。这时

$$S_0 + S_1 = S \tag{65}$$

此结果可以代入式(64)而得出Langmuir公式：

$$\frac{k_a}{k_{d,1}} p = \frac{S_1}{S-S_1} = \frac{\theta}{1-\theta} \tag{66}$$

---

* 此种提法欠妥。应该是各个吸附层的露出部分可以发生吸附或解吸——译者注。

在回到多层吸附情形之前，值得化些时间考察一下 k_a 与$k_{d,1}$ 这两个速度常数的预期形式。解吸速度常数包括频率因子和Boltzmann 因子。频率因子可假设是正比于频率ν，而 Boltzmann因子中的能量可看作是等同于吸附物与吸附剂间的相互作用能量，即

$$k_{d,1} \propto \nu \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{67}$$

根据分子运动论，气体分子与器壁间在单位时间单位面积上的碰撞次数，Z，等于

$$Z = (2\pi mkT)^{-1/2} p \tag{68}$$

此式乘以表面积σ，结果是此表面上的碰撞频率。于是，p 的系数可看作是与 k_a 成正比：

$$k_a \propto (2\pi mkT)^{-1/2} \sigma \tag{69}$$

对比值 $k_a/k_{d,1}$，可以令其等于 Langmuir 常数K。因此，

$$K = \frac{k_a}{k_{d,1}} \propto (2\pi mkT)^{-1/2} \frac{\sigma}{\nu} \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) \tag{70}$$

就平动因子而论，这一结果和式(57)是相同的。

重新回到 Langmuir 结果的这段插曲，对 Langmuir 公式本身没有提供什么新的情况；但它确实提醒我们，Langmuir 推导和 BET 推导的出发点有着共同的假设。

如果我们承认这样的可能性，即表面位置被覆盖的厚度可以超过一分子厚，那末下述一些变动是必要的。首先，我们规定S_i是被厚度为 i 个分子所覆盖的表面位置数目。第二，式(65)修改成

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + \cdots = \sum_{i=0}^{n} S_i \tag{71}$$

式中的加和包括所有的覆盖厚度，从零到 n，n 是最大值。

现在我们来考虑第二层($i = 2$)的构成情况。从式(62)类推，分子发生吸附以形成第二层的速度正比于 p 和 S_1。为简单起见，

假定比例常数和空白表面上的吸附情形是同一数值。因此，我们写成

$$R_a = k_a p S_1 \tag{72}$$

用类似的方式我们假定，自第二层的解吸速度正比于 S_2:

$$R_{d,2} = k_{d,2} S_2 \tag{73}$$

常数 $k_{d,2}$ 假设和第一层的式(67) 所给出的是同一形式，但有**一处重要变动**。自第一层的解吸牵涉到分子脱离开作为底基的吸附剂，而自第二层的解吸则涉及到离开别的同类吸附分子。对于第一种情形，Boltzmann 因子中所用的是吸附能 ε；在第二种情形，气化能 ε_v 用做为类似的量则更为合适。我们还假定频率因子不变，于是写成

$$k_{d,2} = \nu \exp\left(-\frac{\varepsilon_v}{kT}\right) \tag{74}$$

平衡时，第二层的吸附速度与解吸速度亦相等；所以，

$$k_a S_1 p = k_{d,2} S_2 \tag{75}$$

事实上，同样的表示式亦适用于第三，第四，…，第 i 层。作为一级近似，在第一层之后，所有各层的解吸"活化能"都相同。这就导致下面的普遍关系式:

$$k_a S_{i-1} p = k_{d,i} S_i \qquad (2 \leqslant i < n) \tag{76}$$

式(76)使我们能够把 S_i 和 S_{i-1} 联系起来，如同式(64)将 S_1 与 S_0相联系起来一样。因此，我们可以写成

$$S_i = \left(\frac{k_a}{k_{d,i}} p\right)^{i-1} S_{i-(i-1)} = \left(\frac{k_a}{k_{d,i}} p\right)^{i-1} S_1$$

$$= \left(\frac{k_a}{k_{d,i}}\right)^{i-1} \frac{k_a}{k_{d,1}} p^i S_0 \tag{77}$$

由于假设各层的 k_a 都相同，而 $k_{d,i}$ 与 $k_{d,1}$的差别只是指数项中的能量值不同，故上式可写成

$$S_i = \frac{k_a^i p^i S_0}{\nu^i [\exp(-\varepsilon_v/kT)]^{i-1} \exp(-\varepsilon/kT)} \tag{78}$$

此式右边的分子和分母都乘以 $\exp(-\varepsilon_v/kT)$，得到

$$S_i=\frac{k_a^i p^i S_0}{[\nu\exp(-\varepsilon_v/kT)]^i}\cdot\frac{\exp(-\varepsilon_v/kT)}{\exp(-\varepsilon/kT)} \tag{79}$$

它可以写成

$$S_i=x^i cS_0 \tag{80}$$

并对 x 与 c 定义如下：

$$x=\frac{k_a p}{\nu\exp(-\varepsilon_v/kT)}=\frac{k_a}{k_{d,i\geq 2}}p \tag{81}$$

和

$$c=\exp\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon_v}{kT}\right) \tag{82}$$

现在式(80)可代入式(71)中，得出

$$S=S_0+S_1+S_2+\cdots=S_0+\sum_{i=1}^{n}x^i cS_0 \tag{83}$$

在有些情况下，可以有理由将吸附限制在有限的层数上，亦即规定 n 为某个具体数值。可是一般说来，当 $p\to p_0$，通常取 $n\to\infty$ 作为这类加和的上限。

这里，我们可以通过式(79)中包含的变量来定义另外两个量：气体吸附的总体积和单层覆盖时的吸附体积，分别用 V 和 V_m 表示之。总体积显然是各类位置拥有的体积 V_i 之和，且 V_i 正比于 iS_i：

$$V=\sum_{i=1}^{n}V_i\propto\sum_{i=1}^{n}iS_i \tag{84}$$

单层覆盖时的吸附体积只是和表面位置的总数成正比，与这些位置的覆盖厚度无关：

$$V_m\propto S\propto S_0+\sum_{i=1}^{n}S_i \tag{85}$$

注意在写出式(85)时，并未假设单层先要全部填满之后再形成共

他的吸附层。与此相反，模型考虑到吸附分子堆积成厚度不同的、形形色色的小区共存的情况。所以，V_m 等于若是形成单层时所吸附的气体体积。这丝毫不意味着，一个填满的单层是朝着形成多层途径上的一个必要步骤。

取(84)与(85)二式之比值，可以消去未加说明的比例常数，并得到

$$\frac{V}{V_m}=\frac{\sum_i iS_i}{S_0+\sum_i S_i}=\frac{c\sum_i ix^i}{1+c\sum_i x^i} \tag{86}$$

比值 V/V_m 可以看作是等于 θ，在多层吸附情形下 θ 值可以大于1。为了完成 BET 的推导，现在剩下要做的是对式(86)中的加和求值。

为了帮助求和，我们来考虑量 $x(1-x)^{-1}$。括弧中因子可以展开成幂级数(见附录 A)，故得到

$$x(1-x)^{-1}=x(1+x+x^2+\cdots)=\sum_{i=1}^{n}x^i \tag{87}$$

其次，我们来考虑量 $x(d/dx)(\sum_i x^i)$。经微分后得到

$$x\frac{d}{dx}\sum_i x^i=x\sum_i ix^{i-1}=\sum_i ix^i \tag{88}$$

现在式(87)可以用来替代式(88)中的$\sum x^i$ 而得出

$$\sum_i ix^i=x\frac{d}{dx}[x(1-x)^{-1}]=\frac{x}{(1-x)^2} \tag{89}$$

式(87)和(89)代入式(86)中，得到

$$\frac{V}{V_m}=\frac{cx(1-x)^{-2}}{1+cx(1-x)^{-1}} \tag{90}$$

此结果可以进一步简化成

$$\frac{V}{V_m}=\frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]} \tag{91}$$

式(91)这一结果即为通常所称的 BET 公式。

$V\to\infty$ 这种情况可看作是对应于式(91)中的 $x=1$。大家回想式(81)规定的 x 的定义，并且当 $p\to p_0$ 时 $V\to\infty$，从而我们可以写成

$$1=\frac{k_a}{k_{d,i\geq 2}}p_0 \tag{92}$$

因此，式(81)变成

$$x=\frac{p}{p_0} \tag{93}$$

于是，BET 理论中的独立变量是压强对饱和压强的相对值。所以，BET 公式用两个参数 V_m 和 c 来描述不同 p/p_0 值时气体的吸附体积。此外，BET 模型对这两个参数的物理意义提供了解释。

§8.7 BET 公式的检验

对 BET 常数求值的最简易做法，是把式(91)重新整理成为下面的直线形式：

$$\frac{1}{V}\ \frac{x}{1-x}=\frac{c-1}{cV_m}x+\frac{1}{cV_m} \tag{94}$$

此种形式使人想到：以$(1/V)[x/(1-x)]$作为纵坐标、以 x 作为横坐标作图，应得一直线，其斜率和截距的含义如下：

$$\text{斜率}=m=\frac{c-1}{cV_m} \tag{95}$$

和

$$\text{截距}=b=\frac{1}{cV_m} \tag{96}$$

式(95)和(96)可以求解，从而自实验结果可以提供 V_m 与 c 的数值：

$$V_m=\frac{1}{m+b} \tag{97}$$

和

$$c=\frac{m}{b}+1 \tag{98}$$

在下面儿段里，我们将首先考察 BET 理论所预示的气体吸附的某些一般特征。其次，我们将考虑此项理论与实验数据在实际上有多大程度的相符。利用 V_m 的实验值求算 A_{sp}，放在下节中讨论。

图8.5使我们可以看到 BET 等温线的一些一般特性。这个图中的所有曲线在外貌上最为明显的是：当 $p/p_0\to1$时，曲线全都急剧上升。还很明显的另一点是，曲线形状对 c 的数值很敏感，当 c 为低值时尤其如此。特别要注意：c 值等于或小于 2 时，曲线不出现拐点；而当 c 超过 2 不断增大时，曲线的拐折变得越来越显著。考虑到多种多样的曲线形状与 BET 公式符合一致，并且吸附数据对于某特定公式所依据的模型相对地不敏感，我们也许能期望 BET公式会相当成功地符合实验数据。

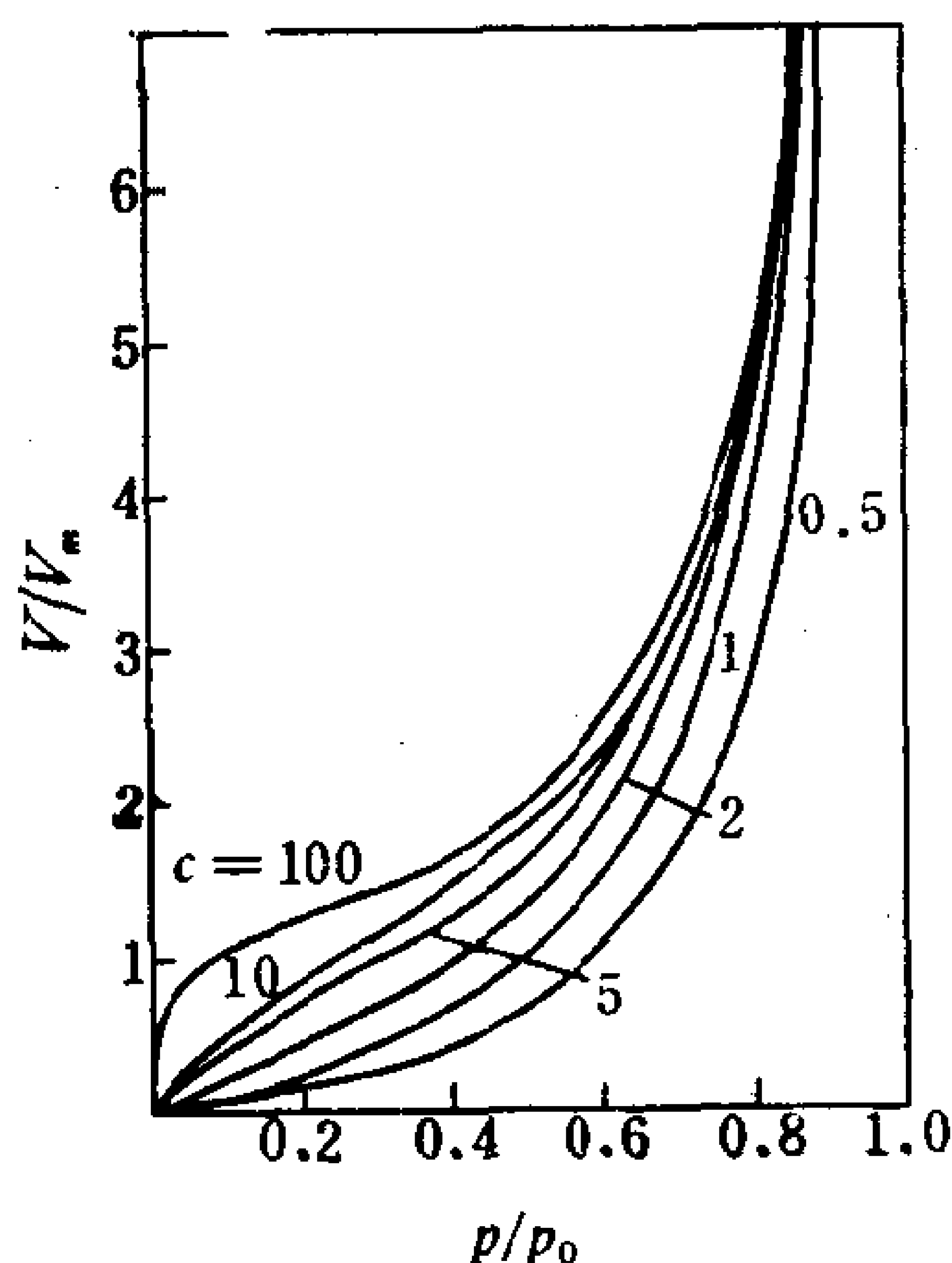


图8.5 参数 c 为不同值时，按照 BET理论用式(91)计算出的 V/V_m 对 p/p_0 作图。

图8.6(a)是依据一些实际的实验数据作出的图，它表示非孔性二氧化硅样品在 77K 时吸附的 N_2 体积，用每克吸附的立方厘米数[标准状况(STP)下]表示。在§8.9中我们将讨论得到这类结果的实验技术。图8.6(b)表示同样这些结果按照式(94)所示的直线型 BET 公式作图。可以看到，在$0.05<p/p_0<0.30$范围内，BET 公式符合吸附数据。自斜率值(在 STP 下为

$0.0257 g/cm^3$)和截距值(在STP下为$2.85\times10^{-4} g/cm^3$)，式(97)和(98)可以用来对这一体系的V_m与c求值：

$$V_m=\frac{1}{(257+2.85)\times10^{-4}}=38.5 cm^3/g \quad (在STP时) \tag{99}$$

$$c=\frac{257\times10^{-4}}{2.85\times10^{-4}}+1=91.2 \tag{100}$$

图8.6中直线型BET公式与实验数据相符合的那段压强范围，对种种气体和吸附剂来说是相当典型的。相对压强低于此相符范围时，BET公式的结果比实际吸附量偏低，而$p/p_0>0.35$时，BET公式结果过高。p/p_0值的这个范围包含了$2<c<500$时的$V=V_m$区。BET公式应用于测定表面积时，这是很重要的一段相符区域。

体会V_m的含义的一种方法，是在下述限定条件之下考察式(91)。如果c大和x小，则式(91)中因子$(c-1)$和$(1-x)$分别变成c与1。在此情形下，BET公式变成

$$\frac{V}{V_m}=\theta=\frac{cx}{1+cx} \tag{101}$$

它和Langmuir公式预示的是同一形式。Langmuir公式的饱和值和吸附剂比表面是如何相联系的[见式(59)]，我们已经看到。式(101)指出了$\theta=1$和$V=V_m$间的关系。

对图8.5中的曲线的检查揭示出：随着c增加，曲线上靠近$V/V_m=1$处的“拐点”变得明显起来。在这样的情形下人们得到的印象是单层覆盖的吸附体积几乎可以辨认出来，只是由于多层吸附开始而变得稍许模糊些。

c值较小时，曲线的“拐点”——或常常叫作B点，隐没在多层区段中是相当肯定的。找出B点的另一条途径是应注意到：当c值等于0.1，1.0，100和1000时，$V=V_m$时表面的覆盖分数

分别为0.24，0.50，0.91和0.97。也就是说，随着 c 增大，V 确实趋近于单层覆盖。有些对 BET 理论的批评者不愿照其字面本义把式(97)当作是表面的饱和容量的量度。他们倒是情愿把$(m+b)^{-1}$看作是确定 B 点的一项精确方法。按照这种解释，B 点代表

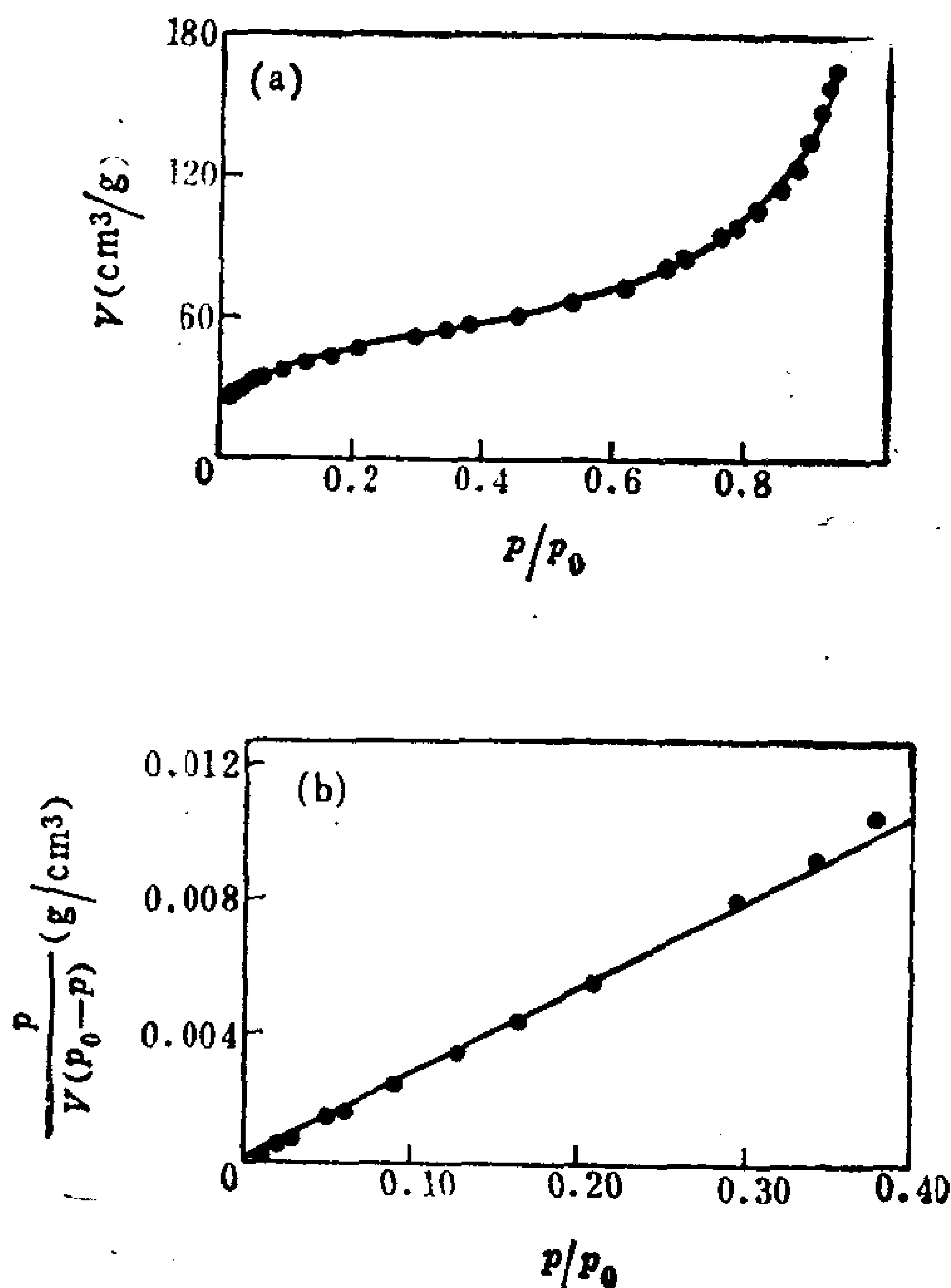


图8.6　77K时氮在非孔性二氧化硅上的吸附
(a)每克吸附的体积(用 STP 下的立方厘米表示)对 p/p_0 作图；(b)按照直线型 BET 公式[式(94)]作图。[数据引自 D.H.Everett, G.D.Parfitt, K.S.W. Sing, and R.Wilson, *J.Appl.Chem. Biotechnol.* 24:199(1974).]

吸附分子对吸附剂的亲和性发生急剧变化时的覆盖度。在概念上，这可以等同于铺满单层，但不带有 BET 模型假设的数量上的限制。

评定 BET 理论的成功基本上有三条标准：“符合”吸附数据的能力，正确预测吸附的温度依赖性以及正确求算比表面。对

BET 公式符合数据的能力我们已经做过评论。在下一节中我们将专门讨论比表面的测定。因此，我们将对 BET 理论预测吸附的温度依赖性的能力做些评论，以结束本节。

参数 c 描述吸附的温度依赖性。在前面已经给出的推导中，就各个吸附层的 k_a 与 ν_i 恒定不变做了某些简化假设。对这项假设可以做出种种修改，但这些改动充其量只牵涉到很次要的温度效应。那末作为一级近似，我们知道了 c 的实验值，就应当能够求出 $\varepsilon-\varepsilon_v$ 值，反之亦然。按前一种方式得出的 $\varepsilon-\varepsilon_v$ 值太低，也许只是预期值的一半。如果我们考虑到对 c 求值是基于公式与数据相符的那段区域*，就不难明白 c 值为何过低。那些数据不代表伴随有很大 ε 值的吸附作用的最早阶段，所以对 c 值估算过低。

判断一个等温线理论公式的成功，最末一项标准是其测定比表面积的能力。由于 BET 公式在这方面已成为一个标准方法，我们将化费整整一节来讨论这个题目。

§8.8 比表面积：BET 方法

我们已经了解到，单层吸附的饱和极限是怎样和吸附剂的比表面积相联系的。BET 公式使得我们能够从多层吸附的数据中[通过式(97)]得出倘若吸附只限于单层时，使表面达到饱和的吸附气体体积。因此，和单层吸附情形下处理纵坐标极限值的那种同样的方式，也可以用来说明 V_m。在传统习惯上 V 和 V_m 都用每克吸附的立方厘米数(STP 下)表示，故我们写成[见式(7.77)]

$$V_m=\left(\frac{n}{w}\right)_{\text{饱和}}(22,414\text{cm}^3/\text{mole})=\frac{A_{sp}(22,414)}{N_A\sigma^0} \qquad (102)$$

---

* 指 p/p_0 约等于0.05—0.30那段范围，这时 BET 公式较好地代表吸附数据，从直线的斜率与截距可求出 c 值——译者注。

注意：写出式(102)时，假设了对 V_m 的表示是以"每克"为基础的。如果情况不是这样，式(102)所表示的是实际样品的面积，而不是其比表面。若已知表面上每个分子占的面积大小，则比表面可计算如下：

$$A_{sp}=\frac{V_m N_A \sigma^0}{22,414} \quad (103)$$

A_{sp} 这个量可以用一些独立的方法测定。因此，在这一点上可以检验BET理论。我们想到有两种做法。首先，对指定的吸附剂应该得到相同的 A_{sp} 值，而与所用吸附物之本性无关，这是很明显的。只要各种吸附物都能利用同样的表面，这类研究得出相当一致的 A_{sp} 值。但在多孔性表面上，举例来说，大的吸附物分子可能不能进入小的孔穴，而小一些的分子可以进入这些小孔。

如果质点近似地是球形，其比表面可用式(1.2)表示。BET表面积和自电镜照片计算得到的数值的符合程度相当合理。当然，应该把对样品多分散性给以适当的统计考虑包括在内。还有，如果表面过于粗糙，自气体吸附得出的面积值将比在假设是球形质点基础上得到的数值来得高。

在上述讨论中，已经假设 σ^0 值是个明确的已知量。这个量显然是吸附气体的摩尔数换算成面积的"码尺"。这个量有任何差错，会使得 A_{sp} 的测定变得无效。一般的做法是：假定吸附物在表面上的密度和同一温度下吸附物为大块液体时的密度相等，并假定分子在表面上是密堆积。考虑到早先对表面相做过的讨论，可以看到这是多少有点冒险的方法。更为安全的做法是独立测量出 V_m 和 A_{sp}，由此求出某个吸附物的 σ^0 值。

考虑到将测量出的气体吸附转换成绝对的比表面积存在着困难，在这件事上自相一致性往往成为规范也就不足为奇了。在这种意义上，无论如何氮的面积为 16.2Å^2 在某种程度上已成为一项标准值。其他常见吸附物的数值可以在 Adamson[1]，Broeckhoff 和 van Dongen[2]，Kantro 等[7] 的著作中找到。象水之类

的极性分子显示出的σ^0值对底基性质敏感，对此多半不会感到意外。利用氮的吸附以求出A_{sp}值，然后利用此A_{sp}值求出水的σ^0值。在无定形二氧化硅，氢氧化钙和硅酸钙水合物上得到的水的σ^0值分别是12.5，10.4和11.4Å²。

尽管BET理论有种种缺点，自N_2之吸附研究得出V_m值，已经成为测定比表面积的极为通用的方法。事实上，IUPAC于1969年组织了一个委员会研究N_2的吸附，其任务是为表面积测定制订参考标准。按照这个计划，有13家不同的实验室对不同颗粒大小的四种二氧化硅和四种炭黑独立地进行了研究。对氮之吸附数据用BET方法在其最佳相符区作了分析，并采用16.2Å²作为σ^0值，把V_m值换算成A_{sp}。有10个实验室对图8.6中的二氧化硅做了研究，得到的A_{sp}和c值如表8.1所示。自这些测定得出的比表面平均值为163.4(±6%)m²/g。这个数值和我们联合式(99)和(103)对图8.6做出的分析是相符的：

$$A_{sp}=\frac{(38.5)(6.02\times10^{23})(16.2\times10^{-20})}{(22,400)}=168\mathrm{m^2/g} \quad (104)$$

为了校准目的，现时可以得到这种二氧化硅样品以及其他研究过的材料样品，以作为气体吸附标准。在图8.6的数据所引用的参考文献中可以找到有关的详情。

初看起来，BET方法和它在测定A_{sp}上都同样地获得成功可能令人感到意外。推导BET等温线所依据的模型包含某些不大可能的假设，并且c值和理论预计值不很接近。从下面的观察可以对BET理论的成功得到一些领会。发生多层吸附时，在第一层大致填满之后，亦即p/p_0高于约1/3左右时，不同吸附剂所引起的特有差异很快被掩盖掉。根据这种看法，当在种种非孔性固体上研究氮的吸附时，以$\log V/V_m$对$\log p/p_0$作图得到一根共同的曲线，对此也就不难理解了。换一种说法，以$\log V$对$\log p/p_0$作图会引出一族斜率相同的曲线，但在垂直方向上彼此间有个位移量等于

表8.1 对图 8.6 所示同一个二氧化硅样品，十家不同的实验室用BET方法测得的A_{sp}和c值[a]

实验室	$A_{sp}(m^2/g)$	c
A	166.4	92
B	162.8	101
C	174.0	100
D	148.5	166
E	173.5	70
F	166.0	98
G	167.9	91
H	143.6	113
I	169.5	62
J	161.7	122
平均值	163.4	102
标准偏差	10.0(6%)	29(28%)

[a] 引自D. H. Everett, G D. Parfitt, K. S. W. Sing, and R. Wilson, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 24:199 (1974).

$\log V_m$。当 $p/p_0>\frac{1}{3}$时，对吸附量出现差异的唯一重要的贡献者是有关固体的 V_m 值不同，BET 方法提供了测定这个量的比较简便的方法。

直到现在，我们对气体吸附的讨论只限于理论和结果，而没有提到所用的实验技术。下一节中，我们将把注意力转到实验方法上。

§8.9 BET 表面积：实验方法

这一节我们将讨论用气体吸附测定表面积的实验方面。此项讨论是针对 BET 理论而作出的，因为它的应用最为常见。实际上，要做的全部事情是测量气体的吸附体积随压强的变化，所以任何分析这些数据的方法随后都会用到。

气体吸附装置的目的，是使我们能够测量气体样品与吸附剂接触前后的压强、温度和体积。从这些数据，最初暴露给吸附剂样品的气体摩尔数和吸附平衡时气体的摩尔数皆可计算出来。实际情形多少要比这种简要说明复杂些。此外，许多同学不熟悉高眞空技术。因此，我们将相当详细地讨论一个典型步骤。不过这么做时，我们只限于考虑与实际采集数据有关的那些操作。至于气体的纯化、系统抽眞空到低于10^{-3}毛、贮气瓶的充气、样品的装入和对高眞空系统的种种检验等，假定这些都已经准备完毕。

图 8.7 是可以用于测量气体吸附的装置的部分简图。高眞空泵和测量低压的 McLeod 压力计在图中未画出。再有，画装置图时未按尺寸比例。例如，贮气球的大小约为数升，而刻度量气管的容量约为0.1升。图中虚线以内的区域，包括样品空气在内，是特地放大的。

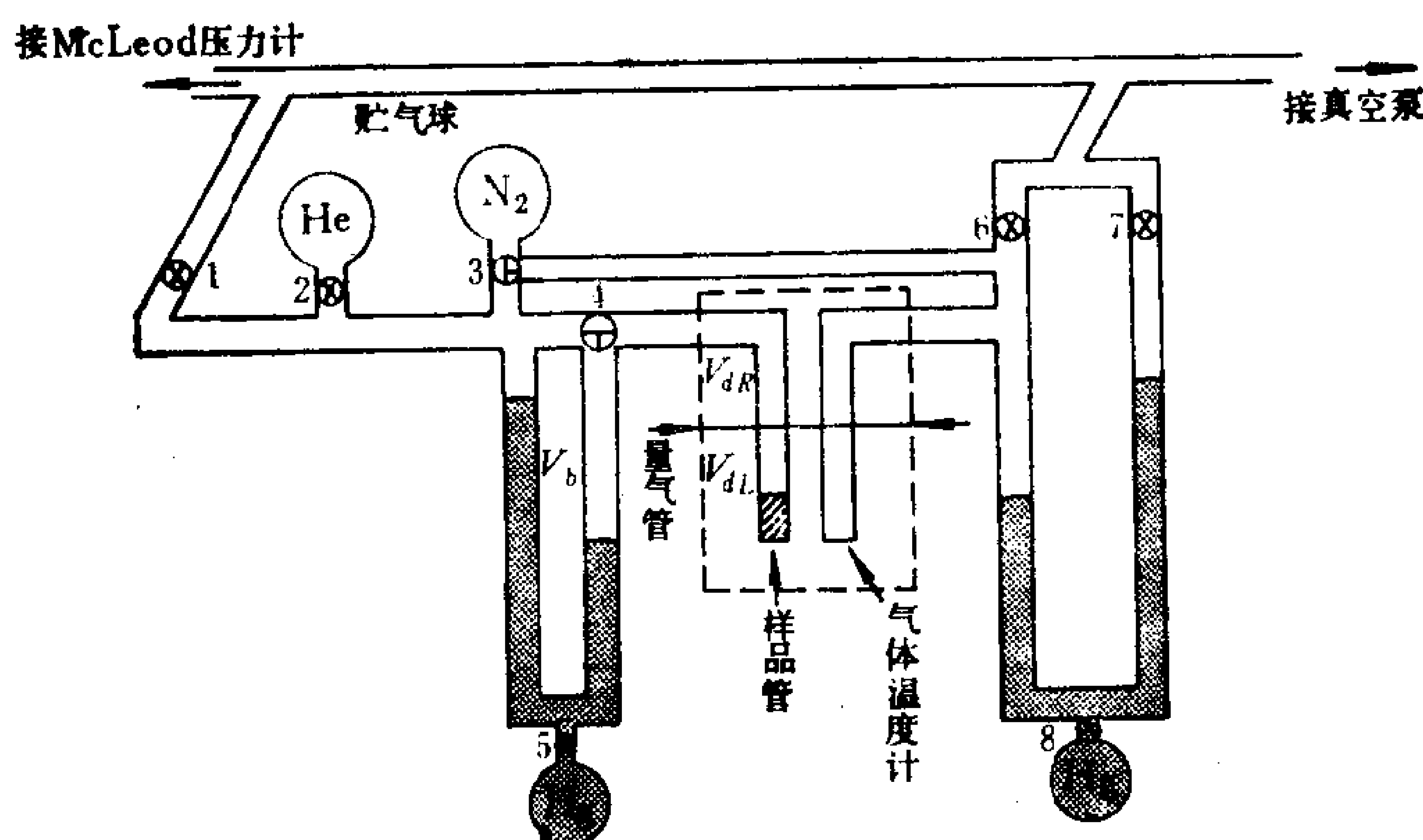


图8.7 可用于低温气体吸附研究的高真空装置的简图说明。V_b，V_{dR}和V_{dL}的定义见正文。

表8.2中列出根据图8.7所示装置安排的一个典型吸附实验的要点。对这项实验的说明考虑到各项子程序的目的，装置的实际操作，收集到的数据的性质和各个阶段上所计算的量。在说明实

表8.2　测量低温气体吸附的实验提要

（符号定义见正文）

目　的	一般步骤	对照图8.7，活塞的操作	所测的量	所测变量间的关系式
测定死空间体积(V_d)	将He导入量气管	关掉1和3，打开2，旋开4使进气管只和量气管连通	p'_{b1}, V'_{b1}, T_R	—
	使He进入样品	旋开4，使量气管只和样品连通	p'_{b2}, V'_{b2}, T_R	$\frac{p'_{b1}V'_{b1}}{T_R}=\frac{p'_{b2}(V'_{b2}+V_d)}{T_R}$ （解出V_d）
测定死空间在室温(V_{dR})和低温(V_{dL})间的分配	放上液氮浴	液氮保持恒定的液位（位置任选，图中在箭头处）	$p'_{b3}, V'_{b3}, T_R, T_L$	$\frac{p'_{b1}V'_{b1}}{T_R}=\frac{p'_{b3}V'_{b3}}{T_R}+\frac{p'_{b3}V_{dR}}{T_R}+\frac{p'_{b3}V_{dL}}{T_L}$ $V_{dR}+V_{dL}=V_d$ （解出V_{dL}与V_{dR}）

（续表1）

目　的	一般步骤	对照图8.7，活塞的操作	所测的量	所测变量间的关系式
更换气体	清除He	旋开4使量气管及样品与外相通，打开1	—	—
	引入N_2	关掉1和2，旋开3和4使贮气球与量气管连通	p_{b4}, V_{b4}, T_R	—
测定平衡压强为p_{b5}时吸附N_2的摩尔数		旋开4使量气管与样品连通	p_{b5}, V_{b5}, T_R, T_L	$\frac{p_{b4}V_{b4}}{T_R}=\frac{p_{b5}V_{b5}}{T_R}+\frac{p_{b5}V_{dR}}{T_R}+\frac{p_{b5}V_{dL}}{T_L}+Rn_{ads}$（$R$为气体常数；解出$n_{ads}$）

（续表 2）

目　的	一般步骤	对照图8.7，活塞的操作	所测的量	所测变量间的关系式
测定平衡压强为 p_{b7} 时吸附 N_2 的摩尔数		关掉 4，打开 5，对贮汞瓶加压	p_{b6}, V_{b6}, T_R	—
		旋开 4 使量气管与样品连通	p_{b7}, V_{b7}, T_R, T_L	$\frac{p_{b6}V_{b6}}{T_R}=\frac{p_{b7}V_{b7}}{T_R}+\frac{p_{b7}V_{dR}}{T_R}+\frac{p_{b7}V_{dL}}{T_L}+Rn_{ads}$ （解出 n_{ads}）

* 下标 ads 代表吸附，故 n_{ads} 指吸附的摩尔数——译者注。

验过程的要点时用到下述一些符号：

1. p，V，和T表示压强，体积和温度。
2. 下标b和d分别指量气管和“死空间”，死空间是过了活塞4后的样品空间的体积。
3. 下标R与L分别指室温和液氮温度(低温)。
4. 数字下标指在相同条件下的一组读数，按其测定的顺序依次编号。
5. 带撇号的测量结果是指氦(或是低温下不被吸附的一些别的气体)，不带撇号的量是指氮(或别的吸附气体)。

实验过程只不过是逐次应用理想气体定律。用氦做为工作气体，测出死空间的体积及其在室温和液氮温度间的分配。然后将氦换成氮。氮和氦的pVT行为的差别是由氮的特有的吸附造成的。逐次增加引入的氮量，以给出BET分析(或别的分析)所需要的数据点的数目。

每做一次测量，必须化足够的时间以建立平衡。检测平衡条件是否已经达到的方法，是比较吸附和解吸的测量结果。对解吸的测量也是按照表8.2中择要列出的同样步骤，所不同的是在相继进行的测定之间，不是往量管内加进气体而是移走气体。

在整个讨论过程中，我们一直假定液氮浴的温度是已知的。在实验时这一温度是用气体温度计量出的，气体温度计挨着样品管，也是浸在液氮浴中。气体温度计是以下述方式工作的：开始先抽真空，尔后第二个压力计充N_2(关掉活塞6与7，打开三通活塞3，使N_2贮气瓶与压力计连通)。此压力计中的汞位可以调节(通过活塞8)，使$p>p_0$以保证在浸于浴中的侧臂中建立液-蒸气平衡。然后根据压力计中汞柱的高差确定N_2的蒸气压，并且和这一氮蒸气压对应的温度可以从适当的校准曲线上求出。

虽然我们不想定量地讨论装置的使用，或许还需要提到另外几个因素：

1. 对氮在低温下非理想性的校正也许是需要的，除非低温死空

间的容积已减至极小。

2. 除非实验室有很好的温度控制，否则量气管应予恒温。
3. 如果压力计中的汞和贮汞容器中的汞温度不同，则在读数之前要有充分的时间以达到热平衡。
4. 吸附用的气体必须是高纯度的。

固体样品先前的历史对其比表面可以产生影响。当固体放入样品管中和样品管连到真空系统之后，一般要采用某种脱气步骤以进行预处理。这是加热与抽气结合在一起，以确保除去被物理吸附的杂质。选择脱气温度时，必须考虑到它改变固体表面积的可能性。过于激烈的热处理可以引起化学吸附层起变化；依我们看来，至少这等于是吸附剂本身起变化。如果涉及范围足够大，这样的变化可以改变固体的表面积。甚至不太激烈的变化就足以改变表面的吸附能。

虽然我们在这一章中经常提到吸附能，但除了作为某种平均量做过一些讨论外，我们还没有讨论过能够定量地测量吸附能的任何方法。鉴于大多数固体表面是不均匀的，能够更加有识别地考察吸附能，例如考察吸附能随覆盖度或预处理的变化，这是我们所希望的。在下一节中，我们将看到怎样做到这一点。

§8.10 吸 附 热

如同我们所看到的，吸附等温线是描述气体吸附热力学的一种方法。但是，它绝不是唯一的方法。对吸附过程可以进行量热测量，从测量结果可以求出热力学参数值。要详细讨论全部这些内容需要另设一章。所以，看来更为可取的做法是：继续以吸附等温线为中心，从中引出尽可能多的热力学分析，而不是对这一题目的理论与实验方面全面展开。在这样的范围内，可以引用吸附量热学的一些结果，以资比较，对于这一专题则不再全面展开。

我们采用的方法基本上是用于推导 Clapeyron 公式的方法。我们来考虑被吸附气体与未被吸附气体处于平衡的体系，其温度有一微小的变化。平衡的准则是被吸附气体(s)和未被吸附气体(g)的自由能变化值相同：

$$dG_s = dG_g \tag{105}$$

若假设此项温度变化不引起物质的吸附量改变，则上述自由能变化可以写成

$$dG_g = -S_g dT + V_g dp \tag{106}$$

和

$$dG_s = -S_s dT + V_s dp \tag{107}$$

将式(106)与(107)代入(105)，经重新整理后得到

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n_s} = \frac{S_g - S_s}{V_g - V_s} \tag{108}$$

写出这个最后结果时已经清楚指明，气体吸附的摩尔数n_s是个恒定值。如果所考虑的过程可以可逆地进行，$S_g - S_s$ 可以替换成 q_{st}/T，q_{st} 称做等量吸附热(指相同的覆盖度)：

$$S_g - S_s = \frac{q_{st}}{T} \tag{109}$$

合并式(108)与(109)，得出的结果是

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{n_s} = \frac{q_{st}}{T(V_g - V_s)} \tag{110}$$

做出下述假设后，式(110)可以积分，即：(a) 假设 $V_g \gg V_s$，因此 V_s可略去不计；(b)假设气体是理想的，因此可以利用替换式 $V_g = RT/p$；(c)假设q_{st}与T无关。有了这些假设，式(110)积分成

$$\ln\frac{p_1}{p_2} = -\frac{q_{st}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \tag{111}$$

式(111)指示，当样品具有相同数值的表面覆盖度时，等量吸附热可以由比较不同温度下的平衡压强而求出。图 8.3 中的数据可做

为一个例子，以了解怎样应用这项关系式。

对于任意选定的某个吸附量，可以画出一条如图8.3中的虚线那样的水平线，它和各条等温线交于不同压强处。从图上可以读出这些交点的压强坐标值。按照式(111)，以$\ln p$对$1/T$画出的图应是一直线，其斜率为$-q_{st}/R$。举例来说，根据图8.3，当每克木炭吸附0.102克氯乙烷时(对应于$\theta=0.2$)，在-15.3°，0°和20℃时的平衡压强分别是0.20，0.63和2.40毛。按刚才讲的方式作图，这些数据给出的直线斜率是-5330K。乘上R，得出$q_{st}=10.6$kcal/mole，此即$\theta=0.2$时此体系的等量吸附热。表8.3列出自图8.3中数据计算出的不同θ值时的q_{st}值。

表8.3 对图8.3中数据，用式(111)求出的不同θ值时的等量吸附热数值。

θ	q_{st} (kcal/mole)	微分吸附能 $E_d=q_{st}-RT$ (kcal/mole)	$E_d-5.4$与Langmuir E_{ads}相比较 (kcal/mole)
0.06	13.6	13.1	7.7
0.08	11.3	10.8	5.4
0.10	11.1	10.6	5.2
0.20	10.6	10.1	4.7
0.30	9.9	9.4	4.0
0.40	9.6	9.1	3.7
0.50	9.6	9.1	3.7
0.60	9.8	9.3	3.9
0.70	9.1	8.6	3.2
0.80	8.9	8.4	3.0

在§8.5中，按照Langmuir公式曾对图8.3中的同样这些数据做过分析。式(61)表明，按照Langmuir解释，这些数据与数值约为3.3kcal/mole的吸附能符合一致。起初提出这项结果时，曾谈论到独立测定吸附能是我们所希望的。虽然现在对同样这些数据的重新解释不完全是“独立”测定，但它确实从实验结果中

引出一项能量值，后者不牵涉到对吸附模式假设任何模型。因此，比较这两种解释很有好处。乍看起来，好象有很大出入：$q_{st}\simeq 10$ kcal/mole，而 $E_{ads}\simeq 3.3$ kcal/mole。但是，在能够做出有根据的比较之前，必须考虑到下面几点：

1. 式(111)给出的是焓，而不是能。和蒸气压随温度变化的类似表示式相比较，就可以明白这点。焓减去RT即换成能，这和从式(110)得出式(111)所涉及的是同一程度的近似处理。这等于从每个q_{st}值减去约 0.5 kcal/mole，给出的量称作微分吸附能E_d。这些数值也列在表8.3中。
2. 在§8.5中按照Langmuir公式对实验数据作出解释时，采用p/p_0而不是p作为压强变量。因此，对之求值的常数是c，不是K。检查式(101)，对此即了然。式(82)指出，c中的指数能量是吸附能和气化能之差。氯乙烷在0℃附近的气化约为5.4 kcal/mole。这个数值应从微分吸附能中减掉，减后得出的量和式(61)中的能量相差不大。扣除后得出的值也列于表8.3中。

把上述两点考虑进去后，Langmuir吸附能和等量吸附热可以相比较。Langmuir模型假设单独一种能量适用于所有的吸附位置。所以，按照这个模型来分析任何数据，得出的能量不会多于一种数值。另一方面，等量吸附热是在不同的表面覆盖度下求出的。表8.3中的数据表明：这个量的确随覆盖度而改变，当$\theta\to 1$时趋向于变平。这和较活泼的“热点”先被覆盖的图象是符合一致的。Langmuir分析得出的平均能量和q_{st}经适当校正之后趋近的能量值近似地相等。

除了q_{st}和E_d外，还有另外几个热学量，按其属性可以称做“吸附热”。其中之一是积分吸附热Q_n，它和等量吸附热有如下的关系：

$$Q_n=\int_0^n q_{st}\,dn \tag{112}$$

积分吸附热适用于从空白表面开始，把 n 摩尔的吸附物从体相气体迁移到表面上的过程。用图解积分从表8.3中包含的那类数据，可以求出积分吸附热。

此外，有若干不同的量热方法可测定吸附热。例如，取决于所用量热计的类型，我们可以区分等温热和绝热热。当然，在这些不同的量之间存在着热力学关系。我们将不再继续讨论这些题目，但遇有需要时读者应当知道它们的差别和找出其准确的定义。

图 8.8 中的数据指明了对气体吸附的直接量热研究所能得到的数据的性质，并且指出了预先加热对表面性质产生影响的一些证据。此图表示氩在炭黑上的吸附热的量热结果。折线表示未经处理的炭黑的行为，实线表示在惰性气体氛中于2000℃加热后的"同一"吸附剂，此种过程通称为石墨化。水平线表示氩的气化热。

这个图有几个有趣的方面，而且可以相当普遍地被观察到：

1. 未处理过的炭黑显示出表面不均匀性效应，此项效应随着覆盖度增加而变得模糊。未处理炭黑的表面含有一定量的氧，它处于各种功能团中（例如醚基、羰基、羟基、羧基等）。石墨化导致这些含氧基团的减少，以及基面晶面和斜方晶面都发生锐化。石墨化前后的炭黑的电子显微镜照片如图 1.5 所示。
2. 石墨化之后，最值得注意的特征是在单层覆盖处出现鲜明的不连续性。超过单层后，吸附热接近于气化热（如同BET理论所要求的），但确实也显示出表面的某些影响。覆盖度低于 $V/V_m=1$ 时，吸附热随覆盖度增加而变大，这多半是由于吸附分子间的侧向相互作用。

图8.8是加热对吸附剂性质带来影响的一个极其突出的例子。测量等温线之前的脱气是在温和得多的条件下完成的；尽管如此，进行吸附研究时对这些条件总是应当加以报导的，因为热处

理可能引起表面起变化。

测量吸附热的另一种量热技术在于：比较空白固体的浸湿热（见§6.10）和固体预先已经和蒸气成平衡形成某种程度的覆盖后的浸湿热。表8.4总结了这类测量的一些结果。实验是测量锐钛矿(TiO_2)在苯中的浸湿热，在固体上预先吸附了指定数量的水汽。少量的吸附水使浸湿热增大二倍以上，以致接近于水本身的数值。大多数实验室样品混杂有吸附水。除非材料已经过仔细的预处理，否则表面的实际性质可以和名义上预期的完全不同。

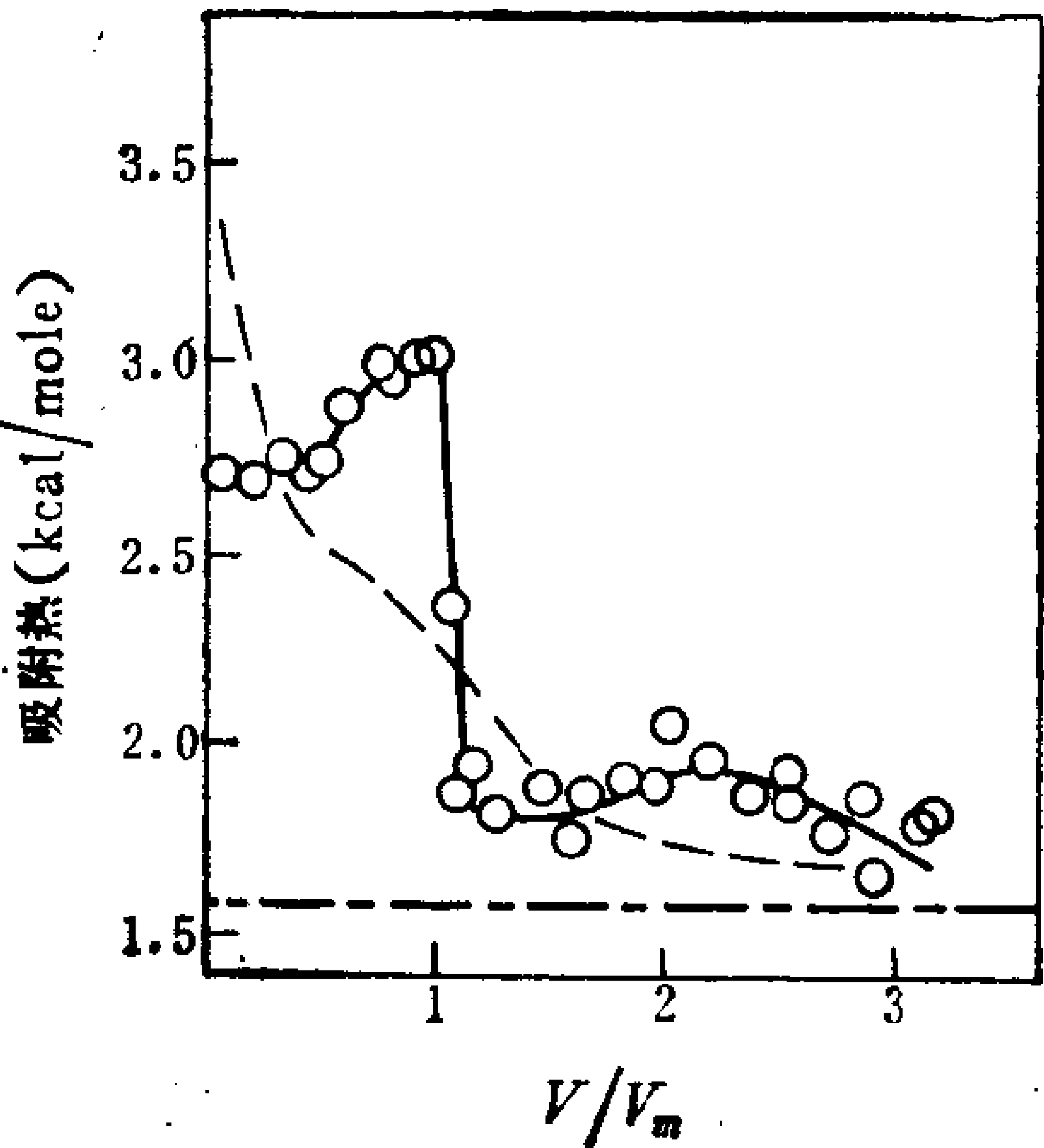


图8.8 78K时氩在炭黑上吸附热的量热结果随覆盖度的变化。折线代表未处理过的炭黑；实线是2000°C石墨化之后；水平线为氩的气化热。[引自R.A. Beebe and D. M. Young, *J. Phys. Chem.* 58：93 (1954).]

表8.4 痕量吸附水对TiO_2在苯中浸湿热的影响[a]

吸附的水量 (mmol/kg)	浸湿热 (erg/cm^2)
0.0	150
2.0	250
4.0	320
10.0	450
17.0	506
纯水	520

[a] 引自G. E. Boyd and W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* 64：1195 (1942).

§8.11 毛细凝结和吸附滞后现象

气体吸附所研究的那类高比表面固体由细小质点构成，质点的等效球半径可用式(1.2)表示。这个数值可以相当合理地衡量质点的特征线性尺寸，甚至不规则形状的质点亦是如此，条件是气体的吸附只限于质点的外表面。固体质点中有任何裂隙或细孔，会露出附加的吸附表面，并且使物质的总比表面增大。由于这种复杂情况，在本章的好几处我们曾规定是非孔性固体。高比表面固体的质点本来就细小，故由此立即得出，这些固体中的任何孔必然具有很小的尺寸。

多孔性固体一直是许多研究的对象。然而在这一节中，我们把注意力只放在多孔固体的吸附行为的一个方面上：在吸附等温线上出现的滞后现象。图 8.9 所示是对此种现象的示意说明。虽然滞后环包住的区域可以有各种形状，但在所有情况下，在滞后区域对于每个平衡压强来说，物质总是有两个吸附量。在任一给定的压强下，滞后环中对应于吸附的那条支线(压强升高)显示的吸附量必定比解吸曲线(压强下降)来得低。在许多情形下，这类滞后环是可以重现的，可是在热力学意义上是不可逆的。由于牵涉到不可逆过程，在推导(111)时用 q_{st}/T 替代ΔS是不成立的。对于表现出滞后现象的体系，可以做完对 $\partial p/\partial T$ 求值的演算，但如此得出的“表观 q_{st} 值”(每条支线各有一个这样的值)和量热得到的吸附能不容

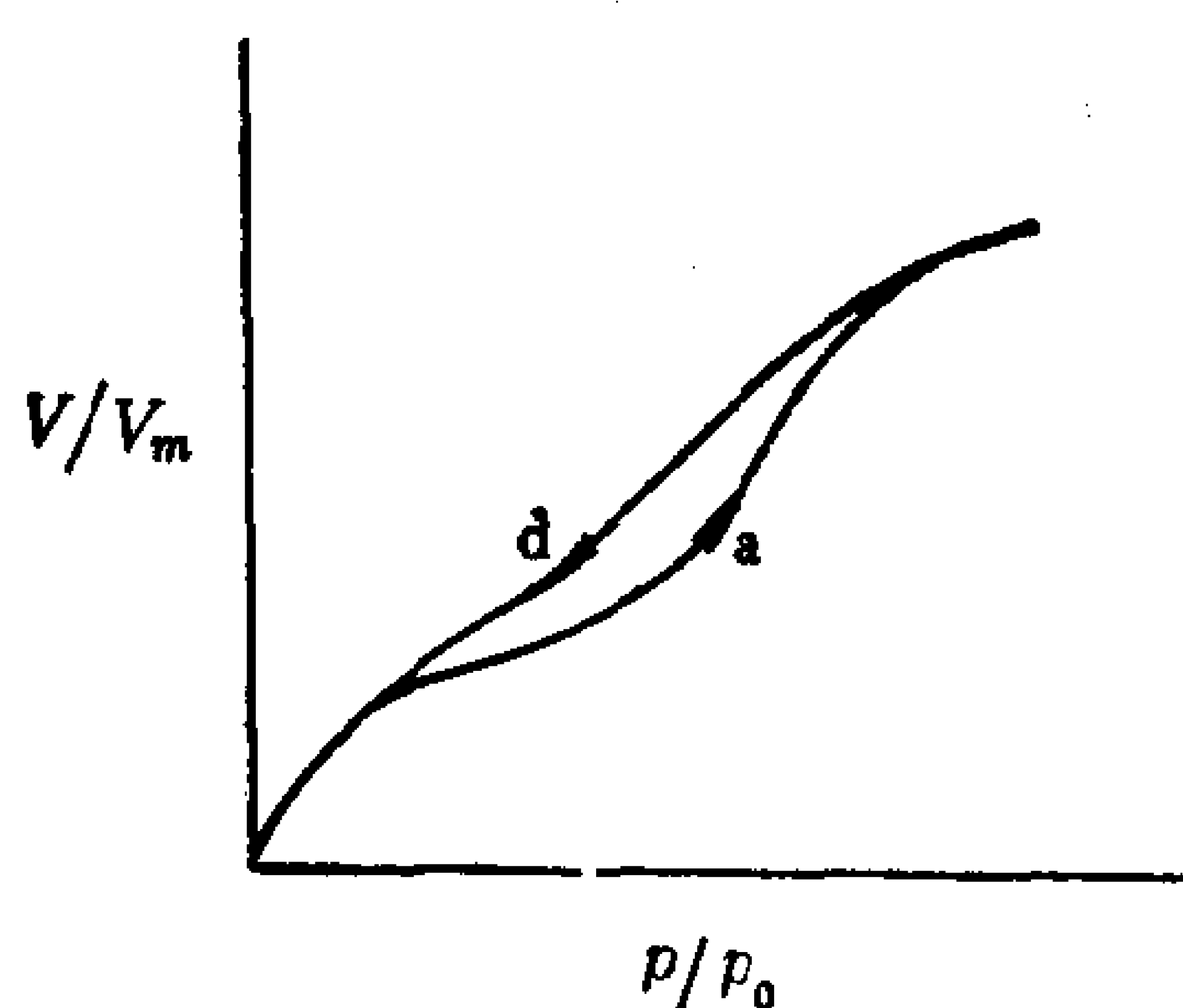


图8.9 实验等温线的吸附(a)与解吸(d)支线间滞后环的示意说明。

易联系起来。

吸附滞后现象肯定和多孔性固体有关联，故此我们应该考察多孔性，以便了解这项效应的由来。作为一级近似，我们可以设想孔是半径为 r 的圆柱形毛细管。正如刚才指出的，r 很小。在这种毛细管中凝结的任何液体的表面可用一个与 r 有关的曲率半径描述之。按照 Laplace 公式[式(6.30)]，一弯曲界面两侧的压差随曲率半径减小而增大。这意味着在小毛细管中，压强低于根据平表面定义的饱和蒸气压p_0时，蒸气将发生凝结。可是，在小毛细管中蒸气的凝结是平衡现象，故毛细凝结本身并不能说明滞后现象。但它的确指出了一点：当 $p<p_0$ 时，在多孔固体上的吸附同样涉及到液-蒸气表面。

为简单起见，我们假定在孔中凝结成的液体，其表面是半径为R 的球面的一部分，且 $R>r$。对于一个球面，我们可以利用 Kelvin公式[式(6.60)]来计算p/p_0：

$$N_A kT \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2M\gamma}{\rho R} \tag{113}$$

在Kelvin 公式中引进了负号，这是因为在这里应用时是在液体外面量取半径，而在第六章的推导中是在液体里面量取半径。在滞后现象里，发生吸附的相对压强比解吸时高。按照式(113)，这仿佛是与解吸-蒸发相比，吸附-凝结发生在较大的孔中。由于孔的尺寸大概是固定不变的，我们必须寻找与这一观察相符合的某种机理，以解释滞后现象。

图8.10包括了孔的几种不同模型的示意简图，这些对我们讨论毛细凝结有帮助。图8.10(a)是其中最简单的模型，把刚才所说的整个效应解释为是孔的半径随孔的深度起变化所造成的。也就是说：当液体最初在孔中开始凝结时，大的半径r_a决定了出现吸附-凝结的压强值；孔一旦被充满，进而研究解吸-蒸发支线时，小的半径r_d决定平衡压强。虽然这种口小肚大的孔在有些情形下可能存在，但这种模型似乎是过于特殊，无法解释普遍存在的滞

后现象。

图 8.10(b)与 8.10(c)代表基于接触角滞后现象的另一种模型。这些简图分别表示在滞后的吸附和解吸阶段上毛细管中的液体表面。在图8.10(b)中，毛细管正在充填；而图8.10(c)中的毛

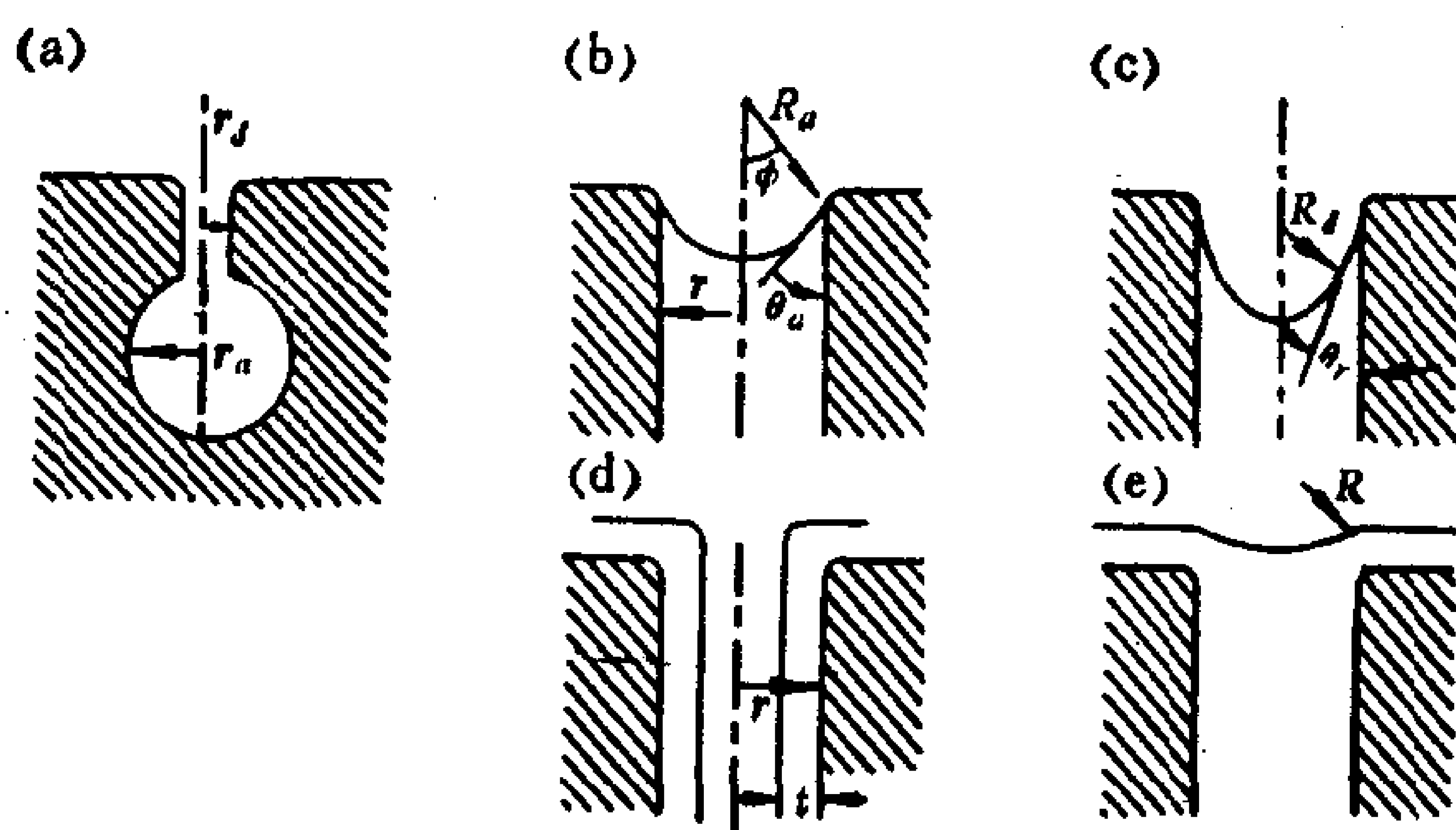


图8.10 毛细凝结的五个模型
孔的半径等于 r，球形弯月面之曲率半径为R，
t 是吸附层厚度。下标 a 与 d 指吸附与解吸。

细管正在排空。因此，接触角的前进值和后退值可分别用于吸附和解吸。球面半径 R 和毛细管半径 r 是通过接触角 θ 及其余角 ϕ 而发生关系(见图8.10)：

$$r = R \sin \phi = R \cos \theta \tag{114}$$

把式(114)代入(113)得到

$$N_A kT \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2M\gamma \cos\theta}{\rho r} \tag{115}$$

对于半径固定的孔，平衡压强随 $\cos \theta$ 增大或 θ 减小而下降。自第六章的讨论大家当记得，前进接触角大于后退角。因此，该模型和观察到的解吸-蒸发比起吸附-凝结来，出现于较低的相对压强是一致的。对吸附滞后现象的这种解释，其唯一缺点是它根本未涉及吸附！

图8.10(d)和(e)是对吸附滞后现象另一种模型的图示说明，它明显地考虑到多层吸附。吸附时毛细管可看成是半径为$r-t$的圆管，t是相应压强下的吸附层厚度。此情形用图8.10(d)来表示。对于这样一个表面，因其中有一个曲率半径是无限大，故Kelvin公式变成

$$N_A kT \ln \frac{p}{p_0} = -\frac{M\gamma}{\rho(r-t)} \tag{116}$$

不过，随着多层吸附进行下去，吸附层厚度等于r。一旦孔填满到这种程度，如图8.10(e)所示，表面成为一弯月面，它作为球面的一部分可以用式(115)处理。倘若$\theta=0$，可以应用式(113)，且$R=r$。若式(116)中的$t \ll r$，在这种情况下比较吸附与解吸格外容易。既然是这样，式(116)右方与$1/r$成正比，再与式(113)比较，即得出

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)_d^{1/2} = \left(\frac{p}{p_0}\right)_a \tag{117}$$

这两个比值皆小于1，故$p_a > p_d$。这种模型与观察到的滞后现象定性地相符，但定量地应用有困难，因为它忽略了表面上的吸附物质与大块液体吸附物质之间的差别。

吸附滞后现象的上述第三种机理，清楚地给生成多层规定了某种上限，此项限制条件是$t=r$。我们假定，沉积了n层之后出现这种极限厚度。假如那样的话，BET推导中用到的求和不能是$1<i<\infty$，而应该到$i=n$为止。这就导致BET公式修改成下述形式：

$$\frac{V}{V_m} = \frac{cx[1-(n+1)x^n + nx^{n+1}]}{(1-x)[1+(c-1)x-cx^{n+1}]} \tag{118}$$

式中，$x=p/p_0$，V_m和c的意义同前。以这种形式表示时，BET理论产生一个三参数公式，对最大层数应有所规定。当$n\to\infty$时，式(118)化为式(91)；当$n=1$时则化为式(101)。在BET理论能够应用的范围内，当$n>3$时，三参数公式和二参数公式实际上难以

区分开来。不过，n 值小于 3 时，三参数公式扩大了BET理论适用的相对压强范围。对式(86)中的分子，将 n 项之后全都舍去，而允许分母中 i 值取到 $i=\infty$，这样得到的结果在逻辑上更为合理，甚至能更好地符合数据。在后一种取值情况下($i=\infty$)，所代表的是吸附剂的总表面积。这就得出

$$\frac{V}{V_m}=\frac{cx(1-x^n)}{(1-x)[1+(c-1)x]} \tag{119}$$

这个结果甚至比式(118)还要简单。

对气体吸附数据可以进行分析，以得到孔的大小分布。通常的做法是：分析一条等温线支线，并利用适当的公式计算给定压强下孔的有效半径。与压强的每个增量或减量相对应的物质吸附量或解吸量，是具有那种有效半径的孔体积的量度。

§8.12 第六至八章小结

在第六至八章中，注意力集中在把不同相隔开的表面的性质上。这和头五章适成对照，头五章强调细分的质点是动力单位。它们之间的明显关系简单说来就是：随着分散质点的尺寸变小，表面的性质起着越来越重要的作用。

我们在第六至八章讨论过的题目中，有许多是在好几处出现。在这些重复出现的题目中，对其中有些题目可以扼要地再提一下：

1. 我们看到，在各种类型的界面中间有着普遍的热力学等价性，虽然它们在实验处理的方法上存在着很现实的差异。例如，当讨论液体表面采取的形状时，把 γ 看作是力的概念很有用；对于固体，把 γ 看成是自由能则更为满意。同样，测量液体表面的 γ 比测量其 Γ 来得容易；而对于刚性表面，倒过来则是对的。
2. 我们看到，表面过剩浓度降低界面的自由能。这不仅为我们

提供了对吸附驱动力的透彻了解，而且还告诉我们，怎样用表面张力来研究吸附或反之亦然。

3. 我们还遇到物质二维状态的概念。这一观点使我们能够利用大家更熟悉的大块物质性质，形象化地了解许多现象。

4. 我们看到，固体表面很可能是粗糙的和化学上不均匀的。这两个因素都使得固体表面在能量上同样也是不均匀的。因此，在固体上的测量和液体表面一样，特别易于出现因沾污而引起的差错。

本书介绍表面化学时，从中删去了若干重要题目。要是本书主题是单讲表面化学，这些题目多半都会包括进去。有些题目，例如象化学吸附与催化，或是吸附与色谱学的关系，对于合在一起讨论胶体与表面化学来说，是属于边缘性的，由于这个原因已将其删去。其他有些题目对本书讲的内容是很好的补充，例如象表面粘度，表面光谱学和吸附量热学等，但因篇幅有限而未予阐述。最后，还有一些题目在一定程度上正好接近我们的兴趣所在，也因限于篇幅而被删掉。举例来说，液晶可以是二维有序，它使人联想起不溶性单层，而分子筛可以当成是多孔固体的非常突出的例子。

在这几章中，有两个题目曾被提及，其中一个已经部分展开，另一个则整个挪后，它们在余下的几章中将起主要作用。在第六章中，我们已看到怎样能够求算表面张力的一种成分，即色散成分。我们还看到，这一成分在离开实际表面一定距离处还有其影响。在第十章讨论分散体系的絮凝时，我们还要回到这个概念。在第七章中好几处，我们提到过离子，特别是两亲结构离子被吸附的可能性。离子的吸附显然会使表面带有电荷。这些电效应和第九、第十一章有关系，它和范德华力在一起也是第十章的内容。

在本书的头五章中，我们几乎专门讲分散质点。第六章至第八章专门涉及表面，而不考虑相本身的细分状态。在余下的三章

里，对起源于表面区的性质影响到分散体的性能要进行讨论。这样，从表面角度和从胶体角度的考虑融合在一起将得以完成。

习　　题

1. 假设吸附层遵守范德华公式的二维类似式，用统计力学方法导出等温线并不太难。下式是这一推导的结果[参看式(27)]：

$$\ln p = \ln\frac{\theta}{1-\theta} + \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a}{bkT}\theta + \ln K$$

式中 a，b 和 K 皆是常数，前两个是二维范德华常数。如同其三维类似式一样，此式预示：在二维物质的临界点处

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \theta}\right)_{T_c} = 0 \text{ 和} \left(\frac{\partial^2 \ln p}{\partial \theta^2}\right)_{T_c} = 0$$

试从其中第二个导数，求出这个模型所预示的 θ_c 值。利用得到的 θ_c 值和上面的第一个导数，求出 T_c 和二维常数 a，b 间的关系。这个结果与三维情形相比如何？硬球分子的范德华常数 b 是其体积的四倍，硬盘状分子的二维常数 b 值和其面积是什么关系？

2. 利用直线型 Langmuir 公式，从下页的戊烷在炭黑上的吸附数据求算出 $(n/w)_{饱和}$ 和 K 值。采用比值 p/p_0 而不是 p，这只是为了相对于不同温度下戊烷的平衡蒸气压而言，使压强归一化。

3. 用式（61）表示的形式，对上题中得出的 K 值随温度的变化进行考察和分析。（为了减少计算的工作量，可将题 2 中各温度下的数据分给几个学生进行分析，然后汇集所得的 K 值供本题用。）

4. 表中数据给出在液氮温度下，N_2 在胶体二氧化硅上的吸附体积（按标准状况计）随比值 p/p_0 的变化。按照直线型 BET 公式将这些结果作图。采用16.2Å²作为 σ^0 值，自这些结果

T(°C)	-63.7		0		5.24		20.5	
p_0(mm)	3.48		187.5		235.6		445.1	
	p(mm)	gC_5/g	p(mm)	gC_5/g	p(mm)	gC_5/g	p(mm)	gC_5/g
	0.024	0.2827	0.0533	0.1062	3.8	0.2299	0.284	0.1061
	0.028	0.2904	0.1405	0.1322	7.2	0.2535	0.675	0.1317
	0.067	0.3162	0.203	0.1427	19.6	0.2939	0.950	0.1421
	0.103	0.3276	0.890	0.1908	36.7	0.3147	3.62	0.1884
	0.233	0.3459	2.5	0.2305	53.6	0.3231	9.7	0.2262
	0.288	0.3507	5.0	0.2506	88.5	0.3313	15.9	0.2469
	0.671	0.3581	14.6	0.2964	199.9	0.3418	62.9	0.3002
	1.46	0.3647	29.2	0.3184			90.4	0.3107
			45.4	0.3272			155.2	0.3204
			80.7	0.3353			328.7	0.3321
			161.0	0.3433			428.7	0.3372

(接第4题) 求出 c，V_m 和 A_{sp} 值。

V_{STP} (cm³/g)	p/p_0	V_{STP}* (cm³/g)	p/p_0
44	0.008	117	0.558
52	0.025	122	0.592
57	0.034	130	0.633
61	0.067	148	0.692
64	0.075	165	0.733
65	0.083	194	0.775
70	0.142	204	0.792
77	0.183	248	0.825
78	0.208	296	0.850
85	0.275		
90	0.333		
96	0.375		
100	0.425		
109	0.505		

* V_{STP} 表示标准状况下的体积，下题同。

5. 下面数据是 -196℃下氮和氩在同一种非孔性二氧化硅上的吸附体积（在标准状况下）。采用 16.2 Å² 作为 N_2 的横截

面积，用BET方法计算二氧化硅的A_{sp}值。从氩的数据要得出相同的BET面积，要求氩的σ^0值为多大？

p/p_0	$V_{STP}(cm^3/g)$ 氮	$V_{STP}(cm^3/g)$ 氩
0.05	34	23
0.10	38	29
0.15	43	32
0.20	46	38
0.25	48	41
0.30	51	43
0.35	54	45
0.40	58	50
0.45	58	54
0.50	61	55
0.60	68	62
0.70	77	69
0.80	89	79
0.90	118	93

6. 利用题中给出的数据对下面的陈述提出你的批评或辩护意见：

“对N_2的σ^0值分别采用16.2和17.0Å²，在77K和90K时对非孔性固体得到自相一致的A_{sp}值。这些σ^0值和这两个温度下的液氮密度是相符的。改用O_2做吸附物时，为使A_{sp}值具有同样的自相一致性，这两个温度下O_2的σ^0值应是14.3和15.4Å²。这暗示：O_2在表面上的堆积多少比液态中松动些，而90K时要比77K时松动些。”

	N_2		O_2	
T(K)	$\rho(g/cm^3)$	$V_{sp}^*(cm^3/g)$	$\rho(g/cm^3)$	$V_{sp}(cm^3/g)$
77	0.808	1.238	1.204	0.831
90	0.751	1.332	1.14	0.877

* V_{sp}表示比容，亦即$1/\rho$——译者注。

7. 利用题 2 中的数据估算 $\theta \simeq 0.3$，0.6和0.9 时戊烷在炭黑上的等量吸附热。预期在何种条件下 $q_{s.t}$ 会有较大的变化？是什么妨碍在本题中对这些条件进行考察与分析？$q_{s.t}$ 与题 3 中求得的这一体系的吸附能相比如何？$q_{s.t}$ 和 ε 的相差值与戊烷的 ΔH_v 相比又如何？

8. 聚偏二氯乙烯缓慢热解生成胶体炭。随后存放于空气中时表面发生氧化。在升温下加热，释放出下述气体。经不同的预热处理后还测量了浸湿热*。

累计的解吸量(mmol/g)

T(°C)	CO	CO_2	H_2	浸湿热 (cal/g)
100	0.03	0.02	—	11.0
200	0.05	0.14	—	9.8
300	0.15	0.33	—	9.2
400	0.35	0.44	—	8.7
500	0.63	0.51	—	8.2
600	0.95	0.55	—	7.7
700	1.30	0.55	—	7.0
800	1.58	0.55	—	6.2
900	1.80	0.55	0.03	6.0
1000	1.823	0.556	0.269	5.9

采用7.9和9.1 Å^2 分别作为解吸出 CO 和 CO_2 的氧化物的面积值，试估算其中每一类氧化物占有的面积大小(用 m^2/g 表示)。若炭的比表面为 1100m^2/g，问被氧化物覆盖的表面占的百分数为多少？随着表面氧化物的除去，浸湿热发生变化，试讨论之。

9. 在升温下将金红石 (TiO_2) 样品除气；在某些情况下，接着在150℃下暴露于 O_2 中。经不同的预处理后，用吸附 N_2 的 BET 分析法得到下面的结果：

* 指在水中的浸湿热——译者注。

预处理	A_{sp}(m²/g)	c
150°C + O_2	11.0	200
210°C + O_2	11.7	100
200°C，无O_2	11.9	520
240°C，无O_2	11.3	370
470°C + O_2	11.7	450
560°C + O_2	11.9	1210

对下面的陈述提出你的批评或辩护意见："最初除去物理吸附水之后，随着温度的增高，表面发生部分的脱羟基作用。无 O_2 时，存在 Ti^{3+} 阳离子，它与 N_2 的相互作用和表面上单独的羟基与 N_2 的相互作用差不多是一样的。温度更高时，表面扩散使得羟基可以迁移到一些小区中，并表现出与 N_2 有更强的相互作用。在整个处理过程中比表面积基本上不改变。"

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题2：M.Polanyi and F.Goldmann, *Z.Phys.Chem.*132:321 (1928).

题4：D.H.Everett, G.D.Parfitt, K.S.W.Sing, and R.Wilson, *J. Appl.Chem. Biotechnol*.24:199 (1974).

题5：D.A.Payne, K.S.W.Sing, and D.H.Turk, *J.Colloid Interface Sci.* 43:287(1973).

题6：K.M.Hanna, I.Odler, S.Brunauer, J. Hagymassy, and E.E. Bodor, *J.Colloid Interface Sci.*45:27(1973)；及 Osipow 书[7]中第七章。

题8：S.S.Barton, M.J.B.Evans, and B.H.Harrison, *J.Colloid Interface Sci.* 45:542(1973).

题9：G.D.Parfitt, D.Urwin, and T.J.Wiseman, *J.Colloid Interface Sci.*36:217(1971).

参 考 文 献

[1] A.W.Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (2nd ed.), Wiley-Interscience, New York, 1967.

[2] J.C.P.Broeckhoff and R.H.van Dongen, "Mobility and Adsorption on Homogeneous Surfaces", in *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts* (B.G.Linsen, ed.), Academic Press, New York, 1970.

[3] S.Brunauer, L.E.Copeland, and D.L.Kantro, "The Langmuir and BET Theories," in *The Soliod-Gas Interface*, Vol.1 (E.A.Flood, ed.), Marcel Dekker, New York, 1967.

[4] J.H.de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption* (2nd ed.), Oxford University Press, London and New York, 1968.

[5] S.J.Gregg, *The Surface Chemistry of Solids* (2nd ed.), Chapman & Hall, London, 1961.

[6] J.P.Hobson, "Physical Adsorption at Extremely Low Pressures," in *The Solid-Gas Interface*, Vol.1 (E.A.Flood, ed.), Marcel Dekker, New York, 1967.

[7] D.L.Kantro, S.Brunauer, and L.E.Copeland, "BET Surface Areas—Methods and Interpretations" in *The Solid-Gas Interface*, Vol.1 (E.A.Flood, ed.), Marcel Dekker, New York, 1967.

[8] S.Ross, "Monolayer Adsorption on Crystalline Surfaces," in *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol.4 (J.F.Danelli, M.D. Rosenberg, and D.A.Cadenhead, eds.), Academic Press, New York, 1971.

第九章 双电层

§9.1 引 言

当离子存在于包含有界面的体系中时，在此界面附近离子密度会起变化，对此可用如图7.11所示那样的分布图描述之。我们把表面当作是规定表面过剩电荷的分界面。设想要是有可能把这个分界处的两个体相按图6.13所示的方式加以分开，那末分开后的每个相带有等量的反号电荷。界面区的这两个带电部分称做双电层。

双电层是本章的讨论对象。我们将从现象角度对两个特定的带电界面进行讨论，以此作为开端；这就是出现于可逆的 AgI 电极和可极化汞电极中的带电界面。这些电极体系将给我们引入一些在讨论双电层时有用的变量。

从现象上进行这些考察之后，我们将把注意力转向在表面附近电荷分布的各种模型。虽然我们将是在几种限定情况下考察几个不同的模型，但本章的大部分理论处理包含有下列一些假定：(a) 平表面，(b) 单独的表面，(c) 恒电势表面，而特别要予以考察的是(d)电势随离开表面距离的变化和(e)加入的电解质对电势的影响。

在讨论这几点时我们将看到：

1. 平表面导出的结果怎样用于弯曲表面。
2. 一对表面碰在一起时，对单独表面的结果如何修改。
3. 怎样利用电势求算界面上的电荷密度。

本章主要是涉及双电层本身。将这些概念应用于憎液胶体的稳定性和电动现象，分别是第十章和第十一章的主题。

§9.2 可逆电极：碘化银电极

为了能够了解界面附近电荷与电位的分布，考察下某些特定的电极是有帮助的。首先，区分开可逆电极与可极化电极这两类电极是适宜的。可逆电极是电极中的每个相含有一个能自由穿过界面的共同离子。Ag-AgI-水溶液体系是可逆电极的一个例子。另一方面，可极化电极对于载流子是不能穿过的，不过在一外加电势的作用下，电荷可以传到表面上。金属汞-水溶液体系是可极化电极的一例，条件是水溶液中不含有易于氧化或者还原的离子。当然，在完全可逆电极和完全可极化电极之间有许多中间情况，但是为简单起见，我们把注意力只限于这两种极端情况。

把离子分成两类，即决定电势离子和不相干离子亦属方便。这些名词自身就说明其含义。例如，我们可以说，对于 $Ag-Ag^+$ 电极，Ag^+ 是决定电势离子；但就此项电势而论，$NaNO_3$ 是不相干电解质。这显然忽略了 $NaNO_3$ 对 Ag^+ 活度之任何效应。这样的近似处理，其准确性随着电解质浓度降低而增加。在本章内，我们对活度校正将一概略去。

现在我们把注意力分别地转向这些电极中的每个电极上，以说明它们在电荷与电势方面是怎样表现的。在考虑了这两个实际体系之后，我们将提出一些模型来描述带电界面。

AgI 的溶度积常数在25℃时约为7.5×10^{-17}。这意味着AgI 在纯水中的饱和溶液里，Ag^+ 和 I^- 的平衡浓度约等于 8.7×10^{-9} mole/1。在这些条件下对 AgI 质点做的电动现象实验（第11章）揭示，这时质点带负电荷。一些共同离子源，例如 $AgNO_3$ 或 KI，可以加到溶液中，以改变溶液中 Ag^+ 与 I^- 离子的比例，所根据的条件是离子浓度积等于 K_{sp}。这么做时发现，当 Ag^+ 浓度约为 3.0×10^{-6}mole/1时，AgI 质点的电荷变号：当 Ag^+ 浓度大于此值时，AgI 质点带正电；Ag^+ 离子浓度低于 $3.0\times10^{-6}M$ 时，质

点带负电。

弄明白这些结果的一种方法，是考虑 Ag^+ 和 I^- 离子争夺表面上的吸附位置。这两类离子有吸附于 AgI 界面上的倾向是不难理解的。要是有多的离子存在，毕竟固体晶体是要继续生长的。在零电荷点，这两种离子是等量吸附（按化学计量比例）。带负电质点暗示吸附了过量的 I^- 离子，而带正电质点意味着吸附了过量的 Ag^+ 离子。因为零电荷点和纯水中的饱和浓度不相符合，由此我们推知，I^- 离子对表面有更大的亲和性。用表面过剩表示时，我们可以定义表面的电荷密度 σ 如下（在前几章中曾用同一符号 σ 表示每个分子占的面积，注意不要和它混淆了）：

$$\sigma = e(\Gamma_{Ag^+} - \Gamma_{I^-}) \qquad (1)$$

其中，e 是单位(正)电荷。

Nernst 公式为我们提供一项关系式，它可以把电势差与浓度差相联系起来。我们将沿用惯例，在零电荷点(zp)AgI-溶液界面上的电势是零。在零电荷点时离子的体积摩尔浓度用符号 c_{zp} 表示。我们之兴趣所在，是在零电荷点以外的情况下，通过溶液中的离子浓度表示界面上的电势 ψ_0。Nernst 公式得出

$$\psi_0 = \frac{kT}{e}\ln\frac{c}{c_{zp}} = \frac{2.303RT}{F}\log\frac{c}{c_{zp}} \qquad (2)$$

其中，F 是 Faraday 常数。在物理化学和分析化学中我们习惯于使用式（2）的第二种形式。$2.303RT/F$ 这个量在 25℃ 时具有大家所熟悉的数值0.05917V，此数乘上10^3并除以 2.303，得出 25.7mV，这也就是 kT/e 之值。我们不久就要验证这个结果，但这是一条很方便的途径，把大家熟悉的一个数值常量和表面与胶体化学中极为常用的单位相联系起来。

让我们把式（2）用于“纯水”中的 AgI（亦即水中没有共同离子源)。我们采用 $c_{Ag} = 8.7\times10^{-9}$ 和 $c_{Ag,zp} = 3.0\times10^{-6}$ 进行计算:

$$\psi_0 = 25.7\ln\frac{8.7\times10^{-9}}{3.0\times10^{-6}} = -150\text{mV} \quad (3)$$

要是根据 I^- 浓度而不是 Ag^+ 浓度进行计算，也会得到相同的结果。如前所述，由于 I^- 优先吸附，故在此浓度时表面带负电。

原则上任何电池的电势，其各部分可以认为是各个界面所引起的。也就是说，若 ψ_i 是和第 i 个界面相关连的电势降，则总的电势差 ψ_T 可以写成

$$\psi_T = \psi_1 + \psi_2 + \cdots + \psi_i \quad (4)$$

任何一个含有 Ag-AgI 电极的电化学电池，自动地把 AgI-溶液界面和与此相关连的电势包括在内。一般说来，我们不能确定式（4）中各个贡献项的绝对数值。然而，我们能够设计这样的电池，只是其中的一个界面对某个特定的离子敏感。很显然，Ag^+和 I^- 是 AgI-溶液界面上的决定电势离子。如果这两种离子的浓度改变时，电池中其他的界面都不受到明显的影响，那末实验中电池电势 ψ_T 的变化就是 ψ_0 变化的量度。这可以表示成

$$d\psi_T = d\psi_0 = \frac{kT}{e}\ \frac{dc}{c} \quad (5)$$

其中，c 是决定电势离子的浓度。此项结果很重要，因为它指出即使 ψ_0 本身是个未知量，ψ_0 的变化可以测量出来。也就是说，把式（5）积分回到 ψ_0 的绝对值，必须求出积分常数值。按照我们的规定，这需要知道零电荷点（$c = c_{zp}$ 时，$\psi_0 = 0$）。

§9.3 可极化电极：汞电极

下面，我们把注意力转向可极化的 Hg-溶液界面。在此情形下，沒有什么特定的力能够导致某种离子在界面上优先吸附。可是，金属汞可以作为惰性电极和某些参比电极一起使用，并且可以接上外电源来考察电解质溶液中的变化产生的效应。和其他一些贵金属相比，使用汞的好处在于：很容易测量出汞的表面张力

随外加电压和溶液中离子含量的变化。

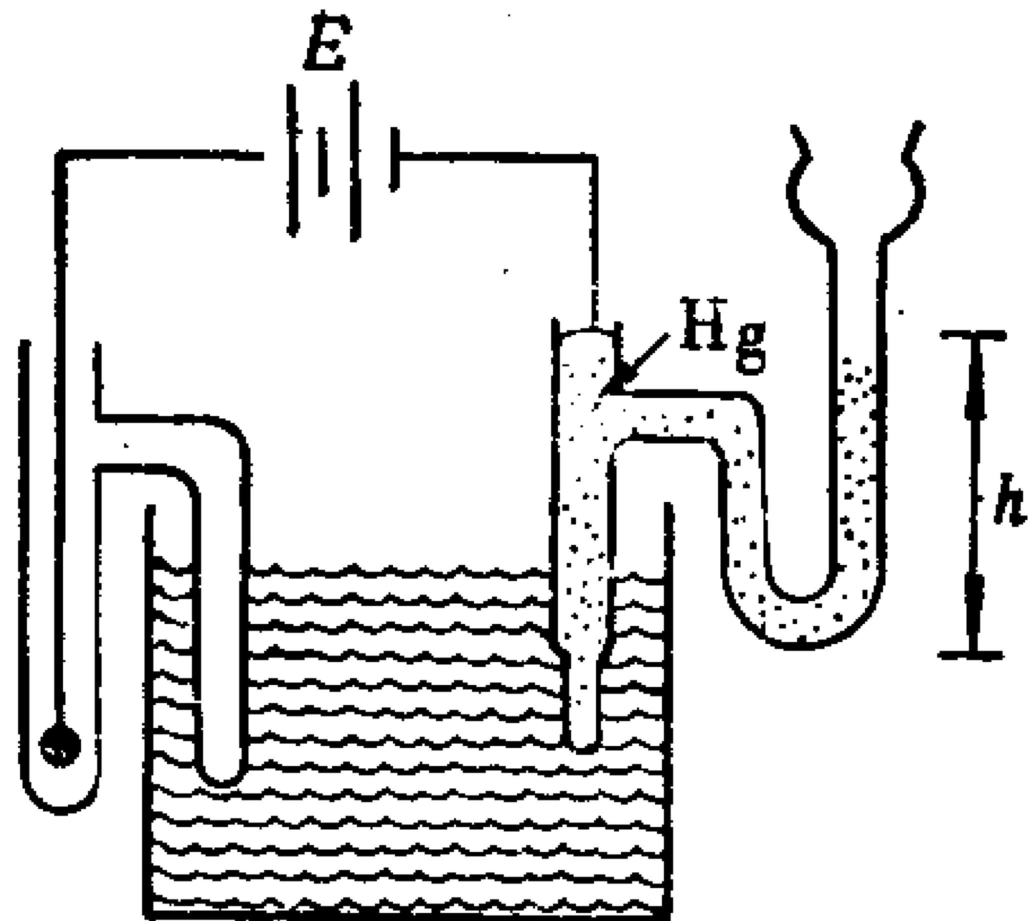


图9.1 一个测量电毛细效应装置的示意说明

图 9.1 是用于此种目的的一个简便装置的图示说明。因为汞的接触角（指经过汞量取的角度）大于90°，汞-溶液界面相对于汞是凹下的。如果在毛细管上做一刻蚀标记，那末改变贮汞器的高度就有可能把汞-溶液的弯月面调到这个刻度处，结果是这个高度对电极间的电势E非常敏感。通过式（6.49），很容易把毛细管下降高度（即负的毛细管“上升”）换算成界面张力。因此我们看到，Hg-溶液界面的γ与体系两端之间的电势有关。此外，所谓的电毛细曲线——以γ对E画出的图，其形状细节取决于所存在的电解质的浓度和本性。图9.2(a)和(b)表示典型的电毛细曲线的一些例子。

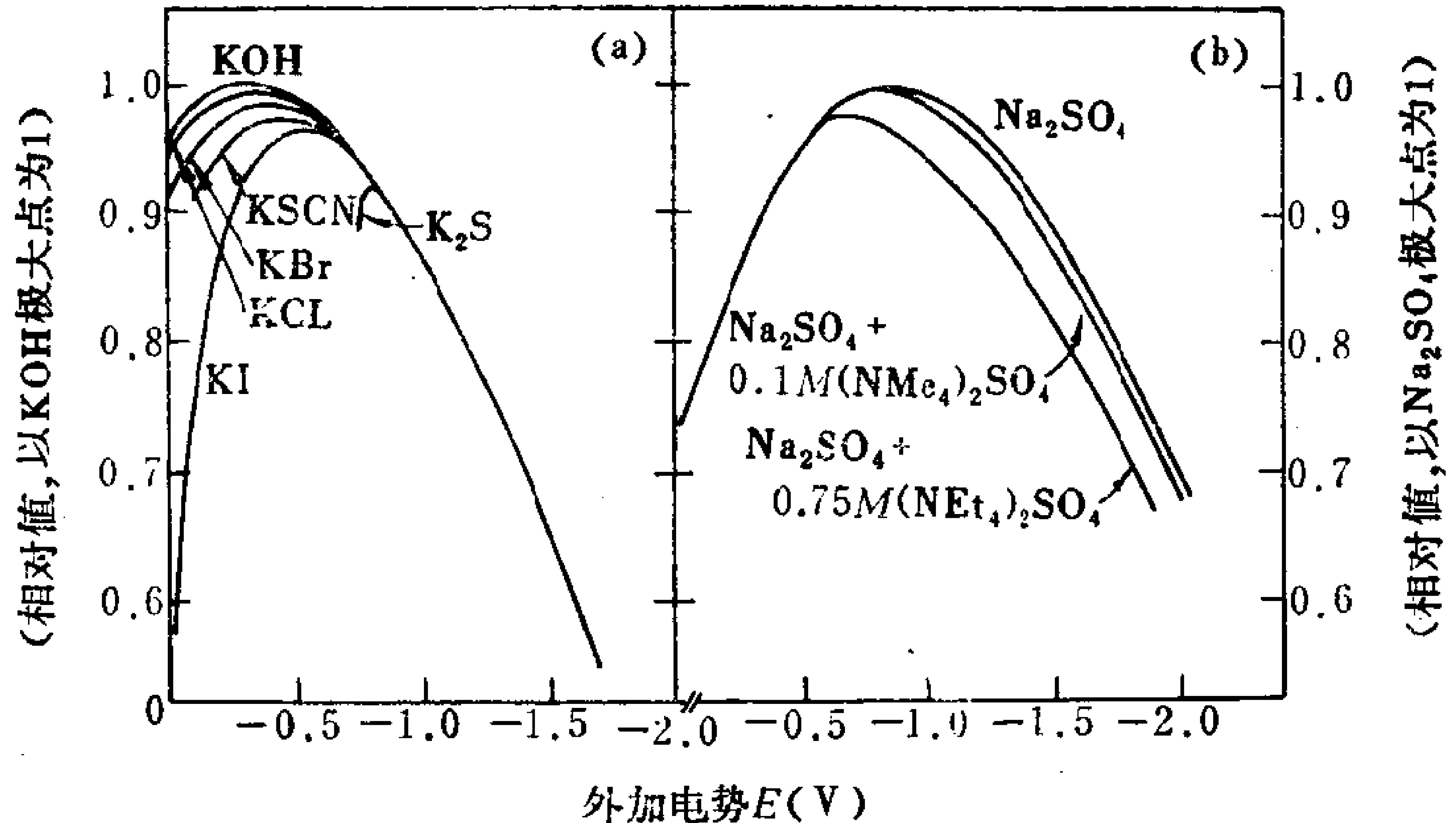


图9.2 典型的电毛细曲线
(a)阴离子被吸附；(b)阳离子被吸附(引自Adam[1])。

从对图9.2的检查，显然可以总结归纳成几点：

1. 曲线的一般形状大致呈抛物线。电毛细曲线上极大点的坐标位置取决于体系的电解质含量。鉴于电毛细极大值两侧的 γ 都降低，而 γ 的降低与吸附相关连，我们可以得出结论：从极大点出发沿任一方向移动，吸附都随之增加。也就是说，电毛细曲线上的极大点看来是最低吸附点。
2. 电毛细曲线的左分支（亦称上升分支或爬升分支）对存在的阴离子的化学本性敏感。例如，图9.2(a)中用的电解质是不同的钾盐。虽然这些曲线的上升分支不一样，但下降分支（在极大值的右边）位于同一根公用曲线上。图9.2(b)表明，曲线的右分支对阳离子本性(及浓度)敏感。这些观察连同前面讲的有关吸附的那几点合在一起提示，在曲线的上升分支段阴离子是优先吸附，在下降分支段则是阳离子优先吸附，在极大点哪种离子都不是优先吸附，不过阴、阳两种离子可以是等当量吸附。
3. 体系中的电荷载体——溶液中离子和汞中电子——达成与外加电势协调一致的平衡分布。在极大点左方，汞表面是带正电的正极（这一分支也叫作正分支），阴离子被其吸引。汞中电子受到水中阴离子的推斥而离开表面，所以为了阴离子吸附增多，汞的电势应变得更正（相对于极大点）。在极大点的右方，汞带负电（负分支），吸引阳离子，为增加阳离子的吸附，汞的电势应变得更负(相对于极大点）。
4. 对于不同的离子，出现极大点处的电势也不同。据根第三条，这些极大点电压坐标的差异应该反映出离子对界面的化学亲和性（与纯粹的静电力不同）有差别。对非离子型溶质亦已做了广泛的研究，但我们不准备对此展开讨论。

对电毛细现象的研究已有很长的时间。图9.1所示，基本上是G.Lippmann于1875年在他对电毛细性的全面研究中所用的装置。对这一体系，无论是其实验方面还是理论方面，我们都不

想去做详尽考察。不过只要再稍加努力，就可以对这些结果做出比刚才的定性概述较为定量的解释。

作为出发点，我们回到得出一相体系的 Gibbs－Duhem 公式[式（7.33）]和含有界面体系的 Gibbs 吸附公式[式(7.38)]的那样一类论证较为方便。

目前我们感兴趣的不只是界面，还有此界面上可能有的电荷效应。因此，把体系中的带电组分和不带电组分区分开来实属方便。我们用下标 i 代表带电组分，用 j 代表不带电组分，采用这种符号后，式(7.38)可以写成

$$-d\gamma=\sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i+\sum_j \Gamma_j d\mu_j \tag{6}$$

此表示式中，μ_j 是常见的不带电物质的化学势。量$\bar{\mu}_i$称做电化学势，它和μ_i的关系如下：

$$\bar{\mu}_i=\mu_i+z_i e\psi \tag{7}$$

其中，ψ 是带电物质在所讨论的相中的电势，z_i 是第 i 种带电物质的价数。

在此项讨论中，汞-溶液界面假定是完全极化的，亦即沒有电荷迁越界面。因此，每个带电物质（包括电子在内）只是在其中的一个相中出现。要求完全极化，意味着表面过剩可以分为水相（W）中的表面过剩和汞（Hg）中的表面过剩。考虑到（6）和（7），我们写成

$$-d\gamma=\sum_i(\Gamma_i d\mu_i)_{\mathrm{W}}+\sum_i(z_i\Gamma_i e d\psi)_{\mathrm{W}}+\sum_i(\Gamma_i d\mu_i)_{\mathrm{Hg}}+\sum_i(z_i\Gamma_i e d\psi)_{\mathrm{Hg}}+\sum_j \Gamma_j d\mu_j \tag{8}$$

因为体系作为整体是电中性，故两相中各相的电荷密度应相等且电号相反：

$$\sigma_{\mathrm{W}}=-\sigma_{\mathrm{Hg}} \tag{9}$$

沿用式（1）中现有的符号并与式(9)合并，我们得到

$$\sum_i (z_i e \Gamma_i)_W = -\sum_i (z_i e \Gamma_i)_{Hg} \tag{10}$$

把式（10）代入式（8），得出

$$-d\gamma = \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_W + \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_{Hg} + \sum_j \Gamma_j d\mu_j + \sum_i (z_i \Gamma_i e)_W d(\psi_W - \psi_{Hg}) \tag{11}$$

两相间电势差的变化和外加电势之变化 dE 相同。因此，式(11)亦可写成

$$-d\gamma = \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_W + \sum_i (\Gamma_i d\mu_i)_{Hg} + \sum_j \Gamma_j d\mu_j + \sum_i (z_i \Gamma_i e)_W dE \tag{12}$$

对于一个完全可极化电极而言，两边溶液中各组分的浓度是恒定的，因而各组分的化学势也是恒定的。于是我们得到

$$-\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_\mu = \sum_i (z_i e \Gamma_i)_W = \sigma_W \tag{13}$$

此项结果称为 Lippmann 公式。此式右方的电荷密度专门指溶液相而言；所以，下标不再保留。

对一价离子，式（13）也就是

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial E}\right)_\mu = -e(\Gamma_+ - \Gamma_-) \tag{14}$$

当阴离子的表面过剩超过阳离子时，$d\gamma/dE$ 为正，这同图9.2(a)中观察到的一样。$d\gamma/dE$ 为负值对应于阳离子有更大的表面过剩，如图9.2(b)所示。最后，$d\gamma/dE = 0$ 的情况对应于正、负电荷是等量吸附，亦即对应于表面为电中性。注意，这和离子不被吸附不一样。电毛细曲线的斜率衡量阳离子表面过剩与阴离子表面过剩之间的差值。

从式(11)很容易得到对电毛细曲线的另一个解释。我们希望研究在恒定的外加电势下水相浓度变化对界面张力的影响。这里

做了几点假设，以简化所要的结果。欲知更多的详情，可以查阅关于这个题目的更为全面的论述，例如，本章末参考书目[6]中 Overbeek 写的那一章。我们假设：(a)水相只含有1-1价电解质；(b)溶液很稀，足可略去活度系数；(c)金属相的组成是恒定的，因而 μ_i^{Hg} 亦为常量；(d)只有汞-溶液界面上的电势降受到溶液组分的影响和(e)Gibbs 划分面的位置放法是使所有不带电组分的表面过剩等于零（$\Gamma_j=0$）。据根这些假设，式(11)变成

$$-d\gamma=RT(\Gamma_++\Gamma_-)_W d\ln c+e(\Gamma_+-\Gamma_-)_W dE \tag{15}$$

其中，c 是电解质浓度。如果我们指定恒定的外加电势，则式(15)变成

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln c}\right)_E=RT(\Gamma_++\Gamma_-)_W \tag{16}$$

这个结果表示：电解质浓度变化引起的电毛细曲线的垂直位移（在固定电势下），是溶液表面上诸表面过剩量之和的量度。根据这一结果，象图9.2(b)中那样的曲线即可得到解释。我们已经看到，在电毛细极大点处（这时 $E=E_{max}$），$\Gamma_+=\Gamma_-$；因而

$$-\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln c}\right)_{E_{max}}=2RT\Gamma_{+,W} \tag{17}$$

自 Lippmann 公式可以引出一项最终结果。在 μ 恒定时，将式（13）对 E 微分很容易得出这个结果：

$$-\left(\frac{\partial^2\gamma}{\partial E^2}\right)_\mu=\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_\mu=C \tag{18}$$

$d\sigma/dE$ 这个量称做界面的微分电容(C)。虽然表面电容的实验值可以提供关于界面上电荷分布的重要情报，但我们不去考虑这个专题的实验方面。我们对式(18)的兴趣，主要在于此式提出双电层可以看成是电容器。在下一节，我们将采用平行板电容器做为双电层的一种模型。

我们以简略的方式描述了两种不同的界面上，即可逆电极与可极化电极上的电荷密度及电势降。我们已经看到：一个界面上

的电势降和电荷密度皆取决于离子的浓度、离子价数和离子特定的吸附倾向。热力学的大量关系式使之可能导出把这些不同的量联系起来的现象性公式。但是，热力学没有提供这些现象在分子水平上的细节。尽管我们已经看到某些界面的两侧间有一电势降以及相毗连相的面部有一电荷密度，但我们并不知道，当我们在垂直于表面的方向上移动一个很小的距离（分子尺寸的量级）时，电势和电荷载体的密度是如何变化的。我们再次想起图7.11，在这个图中画出了在表面的最邻近处某些一般性质的变化的轮廓图。图9.3(a)基本上是对讨论的性质指定为电势时的同一个图。

在下面几节中我们将考虑的问题是：穿过一界面，电势是如何随距离变化的。这个问题单靠热力学无法回答，但借助各种模型能够加以研究分析。对于两相间的平表面，我们将考虑一系列的模型。随着讨论的深入，模型将变得越来越复杂，因而也更加接近实际。就这项介绍来说，这些模型的提出和改动都是以直观的方式进行，而不是根据实验结果一一加以评论。

§9.4 双电层的电容器模型

图9.3(a)示意表示这样一种情况：即进入 α 相内很小的距离在 x_1 位置上，电势等于 ψ_α；进入 β 相内很小距离在 x_2 位置上，电势等于 ψ_β。这一章我们的主要目的之一，是究研 x_1 与 x_2 间电势变化的细节。

关于在分子尺度上（记住 x_1 与 x_2 间的距离是分子尺寸的量级）这种电势变化可能是怎样发生的，图9.3(b)所示是其大大简化的模型。在这个图中，两个轮廓模糊的电荷面位于x_1和x_2处。注意，图9.3(b)所示模型象一个平板电容器，此电容器中两个带电的导体表面被一电介质隔开，两表面间存在电势差 $\Delta\psi$。

在这一章和第十、十一章中，我们的兴趣主要集中在双电层伸入水溶液中的那部分，在许多重要体系中水溶液是连续相。水

和第二个相之间可能有某些界面，而非水相的电荷基本上集中在表面平面上。但是，水溶液中的第二层反离子严格排成直线是难以置信的，因为热扰动趋向于使离子向整个溶液扩散开来。此刻，平板电容器模型使我们从复习初等物理中的一些基本关系式和单位开始。双电层的扩散模型在后面几节中讨论。

库仑定律是基本出发点，它可以写成

$$F=\frac{kqq'}{\varepsilon r^2} \tag{19}$$

以描述相隔距离为 r 的两个电荷 q 、 q' 间的作用力。因子 ε 是介质的介电常数，比例常数 k 取决于计算时所选用的单位。若 F 与 r 采用 CGS 单位，库仑定律本身定义了电荷单位，称之为静

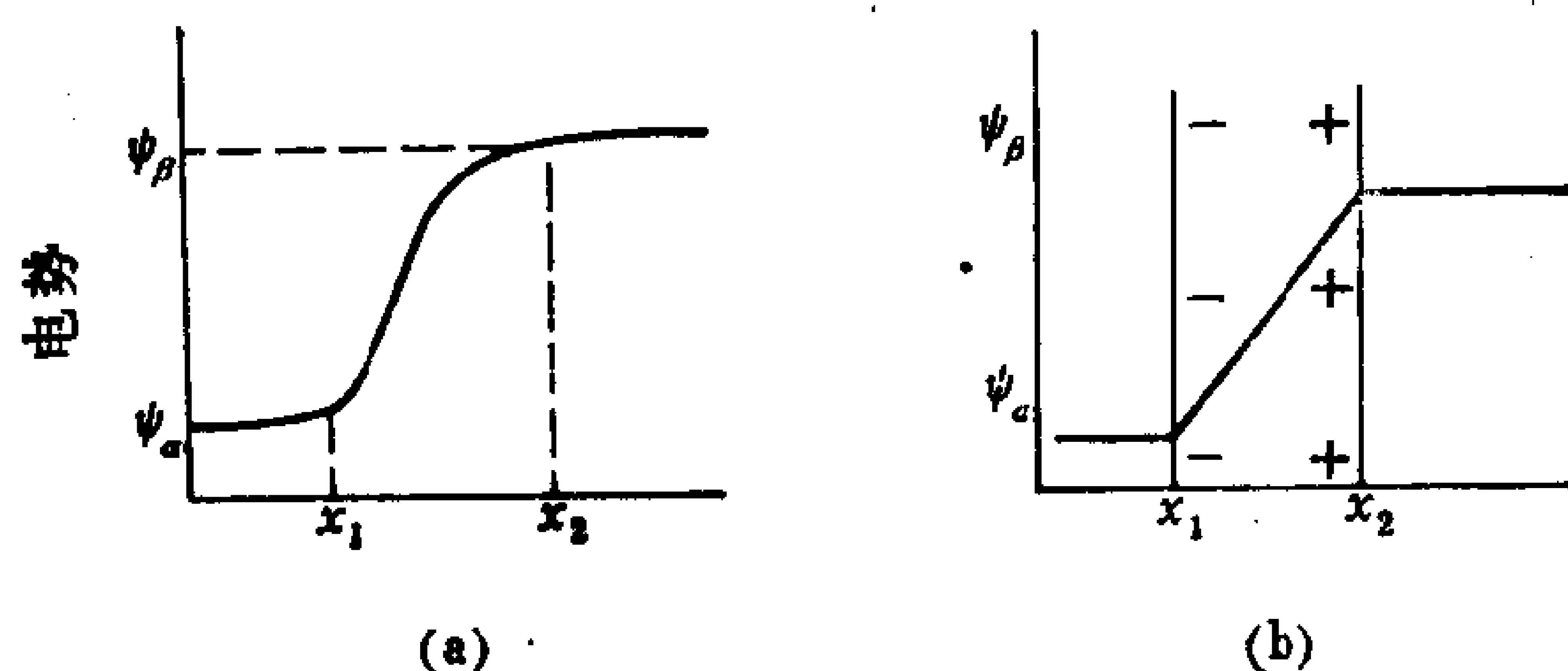


图9·3 α、β两相间界面邻近处电势的变化*
(a) 按照示意的轮廓图；(b)按照平板电容器模型。

电单位或静电库仑。这时式(19)中的 $k=1$。若采用 MKS 单位**，电荷用库仑表示，而库仑是个单独定义的单位。因此，为了使库仑和库仑定律中其他的 MKS 单位相适应，常数 k 值约为 $9\times 10^9 \mathrm{Nm^2C^{-2}}$***。

电势亦可按照两种系统表示成不同的单位：MKS 制是伏

---

* 原文是电化学势的变化，不妥——译者注。

** 指米·千克·秒单位——译者注。

*** 指牛顿·米²/库仑²——译者注。

特，CGS-ESU 制是静电伏特。它们的大小是大约300（普通）伏特等于1静电伏特。表9.1总结了这两种系统间的一些差别。在附录 C 中可以找到对这两种单位制的若干补充注释。

伏特与库仑是电学的实用单位，这一点有利于用 MKS 制。MKS 制还有个优点，是它得到一些国际委员会的赞同。另一方面，当采用 CGS 制时库仑定律中的比例因子 k 是1，此乃 CGS 制的优点。鉴于胶体与表面化学的现有文献中有很多是基于 CGS 静电单位，我们将继续使用这些单位。对于多种单位制所产生的这种混乱状态，在现时无法避免，唯一可做的事情是知道这些差别和必要时采用所需要的换算。

表9.1 一些常见电学量的 CGS 静电单位和 MKS 标准国际单位(SI)间的关系

	静电 CGS	MKS-SI
电荷，q	静电单位(ESU)或静电库仑	库仑
	(2.998×10^9静电库仑＝1库仑)	
电子电荷	4.8×10^{-10}静电单位	1.6×10^{-19}库仑
电势(单位)，V	静电伏特	伏特
	(1静电伏特＝299.8伏特)	
能量，$E(qV)$	尔格(静电伏特×静电库仑)	焦耳(伏特×库仑)
库仑定律比例常数 ($F=kqq'/r^2$ 中的 k)	1达因·厘米^2/静电库仑^2	8.987×10^9牛顿·米^2/库仑^2

引起混乱的最后一点，是这两种单位制中因子 4π 以不同的方式出现，因为在电荷单位与力单位之间有两个不同的关系式。尽管我们不可能对因子 4π 去做详细说明，但读者应做好准备，在其他地方会遇到在这方面形式不同的一些式子。从电荷的不同定义出发开始推导，构成了此种混乱的主要根源。

下面，我们来考虑电场强度 $\bar{E}$ 的定义（小心不要把这个量和外加电势 E 弄混）。场强 $\bar{E}$ 描述在电作用下的环境中单位电荷受到的力

$$\bar{E} = \frac{F}{q} \tag{20}$$

现在我们设想，把两个相同的 $+q$ 电荷相互靠拢到相隔 r 的距离上。合并式(19)与(20)，使我们能够计算在此距离处的电场：

$$\bar{E} = \frac{q}{\varepsilon r^2} \tag{21}$$

这恰好和单位正电荷在同一位置上所受的力相同。因为力是电势的梯度，式（21）亦提供电场的第二个定义：

$$\bar{E} = \frac{d\psi}{dx} \tag{22}$$

其中，ψ 是电势，x 是板间距离。

电力线的概念是一种虚构，它帮助我们弄明白电场。我们想象从每个单位正电荷发散出 4π 根电力线。因子 4π 与球面对称有关联，我们可以很容易想象出，一单独电荷产生出一球面对称场。若电荷的数量是 $+q$，那末此特定电荷产生的电力线总数是 $4\pi q$ 根。

离此中心电荷的径向距离 r 处，电力线穿过面积为 $4\pi r^2$ 的球面。我们将电力线数目除以截面积，得到

$$\frac{\text{电力线数}}{\text{面积}} = \frac{4\pi q/\varepsilon}{4\pi r^2} = \frac{q}{\varepsilon r^2} \tag{23}$$

这个结果和式（21）给出的电场是一样的。因此，单位面积上的电力线数是描述电场的一种很方便的方式。用这种表示法，单位场强对应于每平方厘米上有一根电力线。现在让我们把这个概念用于平板电容器。

就电容器——在这里作为双电层的原型——来说，电荷不是孤立的。从一个带电表面发出的电力线，在电容器另一板上的异号电荷处终止。图9.4（a）代表这种情况，且两板被真空隔开。假定板的面积是 A，带的电荷量为 q，我们定义电荷密度 σ 为

$$\sigma = \frac{q}{A} \tag{24}$$

因为每个单位电荷有 4π 根电力线，有 $4\pi q/A$ 根电力线穿过电容器两板之间的眞空间隙*。如同我们已经看到的，电力线数目**衡量场强。因此，对介质为眞空的电容器，我们写成

$$\overline{E}_0=\frac{4\pi q}{A}=4\pi\sigma \tag{25}$$

若将介电常数为 ε 的物质置于两板之间，则场强降低的倍数等于介电常数。如同图9.4（b）提示的，这是因为在电介质内由

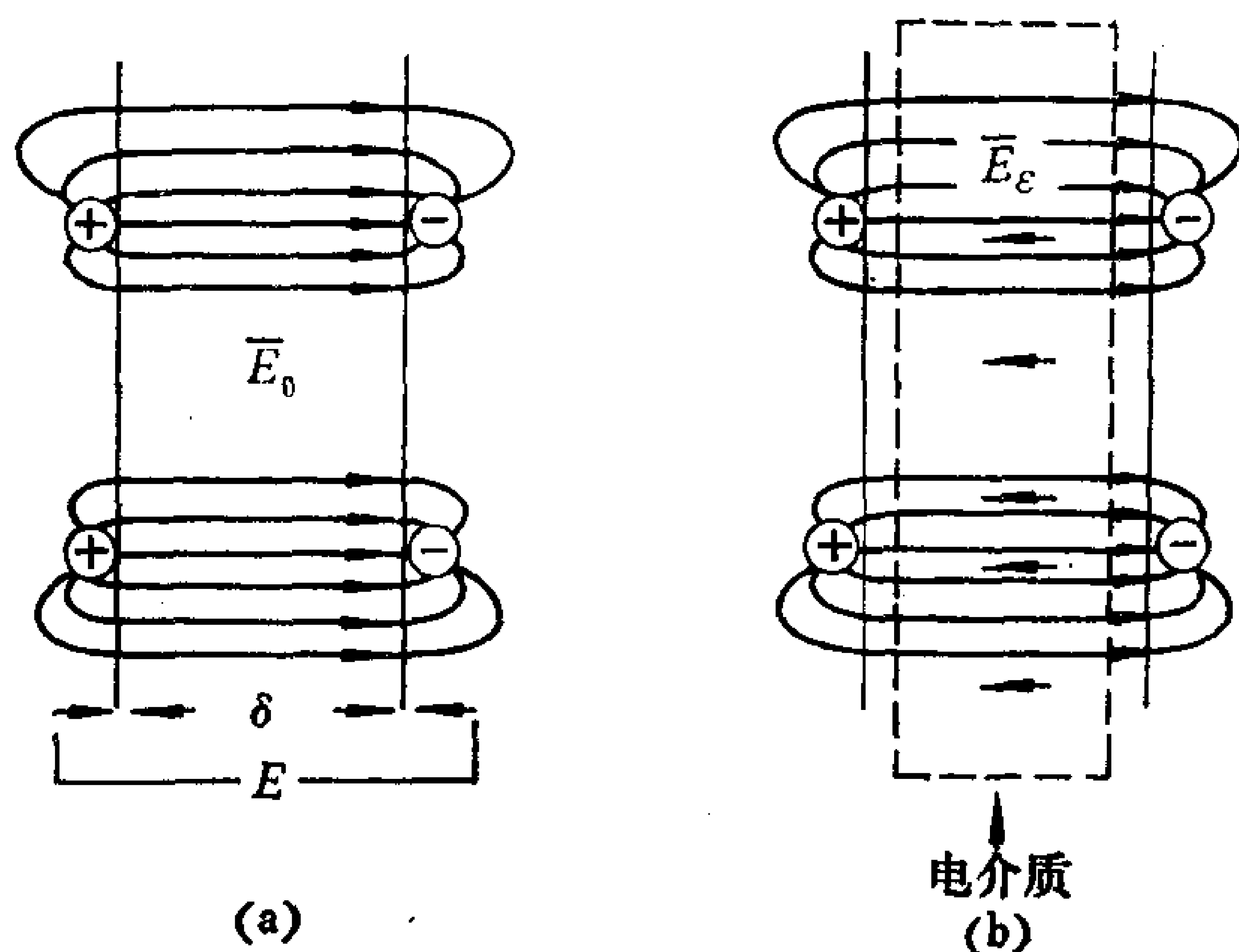


图9.4 平板电容器中的电场
（a）介质是真空；（b）介质是介电常数为 ε 的物质。

于偶极子的定向作用而诱导产生的场起部分补偿的作用。因此，有电介质存在时电场表示为

$$\overline{E}_\varepsilon=\frac{4\pi q}{\varepsilon A}=\frac{4\pi}{\varepsilon}\sigma \tag{26}$$

其次，使式（22）与（26）相等，得到

$$\frac{d\psi}{dx}=\frac{\Delta\psi}{\delta}=\frac{4\pi}{\varepsilon}\sigma \tag{27}$$

式中，$\Delta\psi$ 是相隔距离 δ 的两极间的电势降。这个方程把电荷密

---

*应该有 $4\pi q$ 根电力线穿过板间真空间隙。对单位面积而言，则有 $4\pi q/A$ 根电力线穿过——译者注。

** 应是电力线密度，即穿过单位面积的电力线数目衡量场强——译者注。

度、电压差和电容器板间距离相联系起来。鉴于这是我们为双电层采用的模型，对式（27）是否与我们对双电层的了解相符，至少是定性地符合，加以验证是有意义的。

我们在第七章中看到，带电单层很可能服从二维理想气体定律。我们也还看到，此理想定律的应用还要求每个分子占的面积在 $10^3 Å^2$ 左右。所以我们可以估算出一价离子的 σ 值是

$$\sigma = \frac{\text{每个离子}}{10^3 Å^2} \times \frac{10^{16} Å^2}{1 cm^2} \times \frac{4.8 \times 10^{-10} esu}{\text{每个离子}} = 4800 esu/cm^2 \quad (28)$$

对水的介电常数取值约为80，亦即取其体相值，则式（26）可以估算出电场强度：

$$E = \frac{4\pi(4800)}{80} \frac{\text{静电伏特}}{cm} \times \frac{300V}{\text{静电伏特}} = 2.26 \times 10^5 V/cm \quad (29)$$

此项估算的误差即便有一个数量级，我们仍可看到在带电界面邻近处有一个特别强的电场。在§11.8中我们将更加详尽地考察这一点，并将考虑在双电层内部对一些参数，例如 ε 与 η 采用体相值是否有道理。

如果我们对两相间的电势降有个估计，则从式（29）给出的 E 值，可以确定在多大的距离上出现这种电势降。取电势差值为0.10V（这是个人为规定的，但也是合理的数值），式（27）表明其等效电容器的板间距离是

$$\delta = \frac{\Delta\psi}{E} = \frac{0.10}{2.26 \times 10^5} = 4.4 \times 10^{-7} cm \quad (30)$$

考虑到模型的简单性以及此项计算中所做的一些数值估计带有任意性，对于表面电荷之中和得以完成所需的距离来说，45Å看来象是一个合理的估值。

贯穿这一节，我们考察了界面上电荷的分布，并把电荷看作被约束在两个平面上。当其中一相是电解质水溶液时，此种模型之不足是显而易见的。如果我们考虑到一个扩散的双电层，亦即如同图9.5(a) 所示，考虑到电荷密度随离开界面距离而变化这样

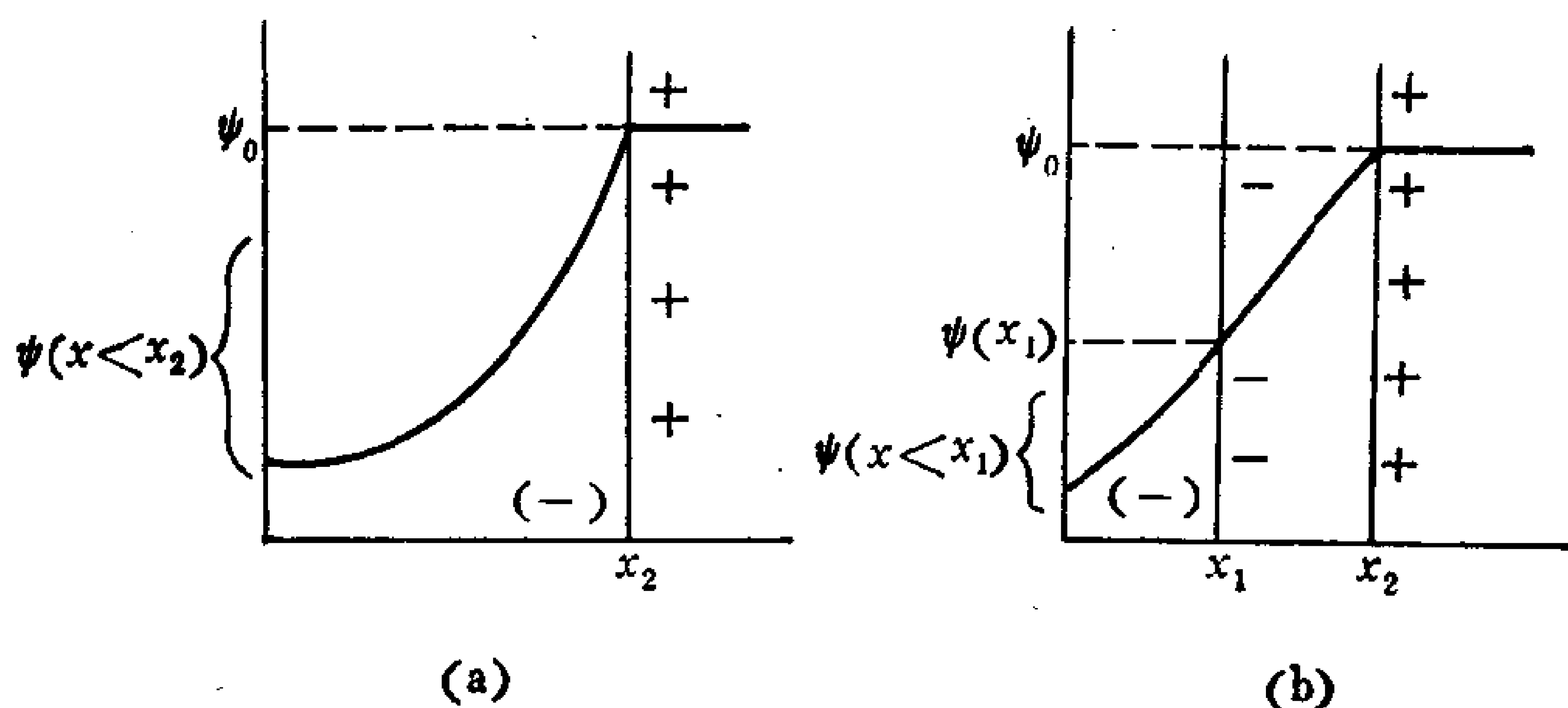


图9.5 双电层的两个模型

(a)扩散的双电层；(b)电荷的中和，部分是由于平板电荷分布，部分是由于扩散层。

一种情况，则此项模型立即会有改进是预料中的事。或者是，我们可以把平板分布和扩散分布二者之特点结合起来，而得出更为完善的双电层图象，如图9.5（b）所示。对后一种情况，我们将在§9.8中考虑。按照这一图象，对双电层的每个部分单独加以分析，再按照电容器串联的规则把这些效应组合起来：

$$\frac{1}{C_T}=\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2}\cdots+\frac{1}{C_i} \tag{31}$$

其中，C_i是串联的第 i 个单元的电容，C_T是总电容。

§9.5 扩散双电层：Debye-Hückel近似处理

在上一节中，我们从高度模拟一平板电容器的观点讨论了电势随离界面距离的变化问题。对于一个任意形状的荷电表面而言，电势随离表面距离的变化是个经典的静电学问题。此一般性问题可用 Poisson 公式描述之：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=-\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \tag{32}$$

或者用拉普拉斯算符∇^2表示，则是

$$\nabla^2\psi=-\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \tag{33}$$

在这些表示式中，ρ是体电荷密度，这个量本身是x,y,z的函数。因此，此微分方程的解是电势ψ的表示式，它满足式（32）以及具体问题的边界条件。我们将沿用习惯做法，即在从界面朝外的全部距离上计量电势，而界面上的电势值是ψ_0。当离开一单独表面的距离增至无限大时，ψ值趋于零。规定为“单独”表面，意味着在这时我们涉及的只是一个界面。在§9.9中我们将考虑双电层发生交迭的情形。

Poisson公式是经典静电学的一项基本关系式，在这里实在是无需证明。然而，鉴于我们把Poisson公式当作出发点，对这个重要公式的含义在某种程度上进行一些探究似乎是合乎需要的。

式（21）描述离开$+q$电荷r距离处的电场。静电学的一项基本定律是这个场同样描述任意分布的电荷，只要其结果可表示成在半径r的球体内装有q个正电荷单位。应用这个表示式时，并不要求一定是单个$+q$电荷位于中央处。因此，设想我们考虑一份溶液，溶液中电荷分布的密度是均一的ρ值。这时

$$q=\frac{4}{3}\pi r^3\rho \tag{34}$$

和

$$\bar{E}=\frac{4\pi r\rho}{3\varepsilon} \tag{35}$$

接着，我们将式（35）的两边都乘以r^2，然后对r微分：

$$\frac{d}{dr}(r^2\bar{E})=\frac{4\pi r^2\rho}{\varepsilon} \tag{36}$$

按照现有的符号，式（22）变成

$$\bar{E}=-\frac{d\psi}{dr} \tag{37}$$

式中把负号包括在内，是因为ψ随r增大而变小。将此项结果代入式（36），得出

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)=-\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \tag{38}$$

记住：用球坐标时，式（33）中的算符 $\nabla^2\psi$ 变换成下述形式：

$$\nabla^2\psi=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}\right) \quad (39)$$

这样可以看出，在 ψ 与 θ, ϕ 无关的情形下（即球面对称），式(38)的左方与 $\nabla^2\psi$ 是相同的。尽管此项说明并不构成对 Poisson 公式的最一般证明，但它的确指出了 Poisson 公式似有某种合理性。

有很多情形，例如在关于电解质非理想性的 Debye-Hückel 理论中，明确地要求球面对称。我们将在第十一章中考虑的一些情况，其情形就是如此。但是在目前，我们考虑靠近一个带正电荷的平面壁处的电势分布。我们规定与壁垂直的方向是 x 方向，并且把壁看成是在正、负 y, z 方向上延伸至无限远处。既然是这样，算符 $\nabla^2\psi$ 变成 $d^2\psi/dx^2$，并且式（32）写成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \quad (40)$$

下一个问题是把电荷密度表示成电势的函数，这样微分方程（40）就可以对 ψ 求解。其步骤是利用Boltzmann因子通过电势来描述离子浓度，在Boltmann因子中，把一个离子自远处移至电势为 ψ 的位置上所需的功表示为 $z_ie\psi$。在此位置上出现一个离子的概率用 Boltzmann 因子来表示，而此项功以指数能量的形式出现：

$$\frac{n_i}{n_{i0}}=\exp\left(\frac{-z_ie\psi}{kT}\right) \quad (41)$$

在这个表示式中，n_i 是表面附近每立方厘米中第 i 种离子的数目；n_{i0} 是远离表面处的浓度，亦即体相浓度；价数 z_i 是正的整数或负的整数。

电荷密度和各离子浓度的关系如下：

$$\rho=\sum_i z_ien_i=\sum_i z_ien_{i0}\exp\left(\frac{-z_ie\psi}{kT}\right) \quad (42)$$

合并式（40）与（42）给出的结果称为Poisson-Boltzmann公式：

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{4\pi e}{\varepsilon}\sum_i z_i n_{i0}\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right) \tag{43}$$

这一关系式也是电解质非理想性的Debye-Hückel 理论的出发点，所不同的是 Debye-Hückel 理论采用球面对称要求的$\nabla^2\psi$ 值。有意思的是不妨指出：在Debye-Hückel理论出现之前约十年，G. Gouy（于1910年）和D.L.Chapman（于1913年）已把这项关系式用于扩散双电层。

Poisson公式的推导暗示；与不同的电荷相关连的电势以相加的方式合在一起。另一方面，Boltzmann 公式包含有电荷与电势间的一项指数关系。这样，当式（40）与（42）合并时引入一项固有的不一致性。式（43）无论如何沒有显通解，必须对某些极限情形求解。这些极限情形涉及到近似处理，但与此同时克服了刚才说的缺点。

我们在介绍其中的第一个近似处理时，只考虑$z_i e\psi<kT$的那些情况。这时，式（42）中的指数可以展开成一个幂级数（见附录A）。若只保留 $z_i e\psi/kT$的一次方项，式（42）变成

$$\rho=\sum_i z_i e n_{i0}\left(1-\frac{z_i e\psi}{kT}\right) \tag{44}$$

由于是电中性，式（44）中有两项相消：

$$\sum_{-\text{和}+} z_i e n_{i0}=0 \tag{45}$$

故此，式（44）变成

$$\rho=-\sum_i\frac{z_i^2 n_{i0}e^2\psi}{kT} \tag{46}$$

在这个近似式中，离子的电势是相加性，所以式（46）可以协调一致地代入式（40）而得出

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\frac{4\pi e^2\psi}{\varepsilon kT}\sum_i z_i^2 n_{i0} \tag{47}$$

在得出这个结果的过程中所做的低电势假设，在 Debye-Hückel 理论中同样也做了，这就促使我们把这项模型称为 Debye-Hückel 近似处理。式（47）有显解。因为电势是式（47）中特别重要的量，让我们来求算满足 $ze\psi=kT$ 条件的一价离子在25℃时的电势值：

$$\psi=\frac{kT}{e}=\frac{(1.38\times10^{-16})(298)}{(4.80\times10^{-10})}\text{静电伏特}\times\frac{300\text{V}}{\text{静电伏特}}$$

$$=0.0257\text{V}=25.7\text{mV} \tag{48}$$

因此，在25℃时可以依据电势是小于还是大于约 25mV，而确定它是低电势还是高电势。因子 $e\psi/kT$ 常常出现于双电层的计算中，所以这个换算因子值得一记。kT/e 和 RT/F 的关系已在§9.2中述及。

为方便计，式（47）中的那组常量用符号κ^2表示。对 κ^2定义如下：

$$\kappa^2=\frac{4\pi e^2\sum_i z_i^2 n_{i0}}{\varepsilon kT} \tag{49}$$

符号经此种变动后，式（47）简单地变成

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=\kappa^2\psi \tag{50}$$

式（50）的解是

$$\psi=\psi_0\exp(-\kappa x) \tag{51}$$

注意式（51）满足所要求的边界条件，因为$x\to0$时$\psi\to\psi_0$和$x\to\infty$时$\psi\to0$。下一节中我们将详细考察式（51）的含义。

§9.6 Debye-Hückel近似处理：结果

Debye-Hückel 近似处理只是对低电势的情形才严格地适用。

尽管如此，下面的几点理由可以说明，对式（51）的意义应有充分估价：

1. 比起我们随后要考虑的任何改进公式来说，式（51）更易于理解。
2. 式（51）是个极限结果。在低电势极限情况下，所有的更为一般性的公式都必然还原为这一极限结果。
3. 在这项近似式中，电解质浓度和价数的效应和更为精细复杂的计算得出的结果定性地一致。

Debye-Hückel近似处理引出的最重要的量之一是参数 κ。这个量自始至终出现在双电层的讨论中，而不仅仅是在这一级别的近似处理中出现。鉴于式(51)中的指数 κx 是无量纲量，κ的单位应该是长度的倒数。这意味着κ^{-1}具有长度单位。后一个量κ^{-1} 常常（不确切地）称做双电层的“厚度”。对双电层里面的所有距离，判断其是大是小，都是相对于这一长度而言。注意，指数κx可以写成 x/κ^{-1} 这一形式，它强调这样一个概念，即对双电层中距离的计量要以 κ^{-1} 为基准。

鉴于 κ 和 κ^{-1} 是如此重要的量，我们将更加详尽地考察之，首先是验证它们的量纲，然后考虑它们的数值大小。尤其重要的是 κ 和 κ^{-1} 对溶液中电解质浓度及价数的依赖关系。

要证明式（49）所定义的 κ^2具有的单位确实是 1/长度^2 或者用CGS制表示是$1/cm^2$，是件容易的事。其做法是：可以回想q^2/r具有能量单位，因而e^2的单位用CGS制表示是尔格·厘米。同样，n的单位是$1/cm^3$，故 κ 的单位是$1/cm$。

参数 κ 有浓度依赖性。因此表示 κ 时，最好是用实际的浓度单位。我们首先注意到，n_i 与离子的体积摩尔浓度 M_i 间的关系用下式表示：

$$n_i = \frac{M_i N_A}{1000} \tag{52}$$

所以，自式（49）得出

$$\kappa=\left(\frac{4\pi e^2N_A}{1000\varepsilon kT}\sum_i z_i^2M_i\right)^{1/2}=\left(\frac{8\pi e^2N_A I}{1000\varepsilon kT}\right)^{1/2} \tag{53}$$

其中 I 是溶液的离子强度：

$$I=\frac{1}{2}\sum_i z_i^2M_i \tag{54}$$

和我们有关系的主要是25℃的水溶液，它的ε值等于78.54。表9.2列出式（53）中那些常量的数值，以便于计算κ和κ^{-1}值。表中还列出几个不同的电解质和不同电解质浓度时的κ和κ^{-1}值。

关于表9.2，应当注意下面几个事项：

1．表中列出的κ^{-1}值乘上10^8得出以埃为单位表示的双电层“厚度”。例如，在0.01M 1-1价电解质溶液中，κ^{-1}等于30.4Å。
2．这一“厚度”和基于电容器模型的预计值[式(30)]数值相近。然而，扩散模型显然来得优越，因为它指出双电层“厚度”对溶液中离子浓度和价数的依赖关系。
3．对于对称的z-z价电解质来说，双电层“厚度”随z成反比地变化，与$M^{1/2}$也成反比关系。因此，对于0.01M的2-2价电解质溶液，κ^{-1}等于15Å；而对于0.001M的1-1价电解质溶液，κ^{-1}约等于96Å。

图9.6表示按照式（51）电势随离表面距离而降低的情况。这个图中的曲线是按κ的两组不同变化画出的：在（a）中为0.1，0.01，和0.001M浓度的1-1价电解质；在（b）中是1-1，2-2，3-3价电解质的0.001M溶液。从图又一次看到，无论是电解质浓度高或是电解质价数高，都使电势曲线下降得更快，清楚地认识到这一点很重要。

在图9.6中的曲线上，对应于κ^{-1}的x值处都做了标记。注意，这一点的电势已经降至ψ_0/e这个数值。把κ^{-1}叫作双电层“厚度”显然是用词不当。但是，我们不久就将看到这一术语有某种逻辑推理基础。

表9.2　几种不同的电解质浓度和不同价数时 κ 和 κ^{-1} 的数值[a]

		对称型电解质			不对称型电解质	
一般公式		$\kappa(\mathrm{cm}^{-1}) = 3.29\times10^{7}\lvert z\rvert M^{1/2}$	$\kappa^{-1}(\mathrm{cm}) = 3.04\times10^{-8}\lvert z\rvert^{-1}M^{-1/2}$		$\kappa(\mathrm{cm}^{-1}) = 2.32\times10^{7}(\sum_i z_i^2 M_i)^{1/2}$	$\kappa^{-1}(\mathrm{cm}) = 4.30\times10^{-8}(\sum_i z_i^2 M_i)^{-1/2}$
摩尔浓度	z_+-z_-			z_+-z_-		
0.001	1-1	1.04×10^{6}	9.61×10^{-7}	1-2,2-1	1.80×10^{6}	5.56×10^{-7}
	2-2	2.08×10^{6}	4.81×10^{-7}	3-1,1-3	2.54×10^{6}	3.93×10^{-7}
	3-3	3.12×10^{6}	3.20×10^{-7}	2-3,3-2	4.02×10^{6}	2.49×10^{-7}
0.01	1-1	3.29×10^{6}	3.04×10^{-7}	1-2,2-1	5.68×10^{6}	1.76×10^{-7}
	2-2	6.58×10^{6}	1.52×10^{-7}	1-3,3-1	8.04×10^{6}	1.24×10^{-7}
	3-3	9.87×10^{6}	1.01×10^{-7}	2-3,3-2	1.27×10^{7}	7.87×10^{-8}
0.1	1-1	1.04×10^{7}	9.61×10^{-8}	1-2,2-1	1.80×10^{7}	5.56×10^{-8}
	2-2	2.08×10^{7}	4.81×10^{-8}	1-3,3-1	2.54×10^{7}	3.93×10^{-8}
	3-3	3.12×10^{7}	3.20×10^{-8}	2-3,3-2	4.02×10^{7}	2.49×10^{-8}

[a] 对25°C水溶液，同时列出计算 κ 和 κ^{-1} 的数值公式。

从根本上来讲，虽然电势比起电荷密度是个更为重要的量，但研究和分析电荷密度能使我们对双电层的电容器模型和扩散模型做出比较。

在一带电界面上电中性这项条件，要求两个面上的电荷密度相等。注意，这不是要求电荷确确实实位于界面上。当其中的一相包含有一个扩散层时，单位横截面的溶液从壁开始一直延伸到无限远处所构成的体积元中含有的电荷数量必须和单位面积的壁上容纳的电荷量相等，唯电号相反。表示成式子，这成为

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho dx \quad (55)$$

现在我们来考察：当两个毗邻相中的一相包含的半个双电层是扩散层时，此种情况下式(55)蕴涵的意义。合并式（40）与（55），得出

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi}\int_0^\infty \frac{d^2\psi}{dx^2}dx \quad (56)$$

这一结果很容易积分得到

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d\psi}{dx}\bigg|_0^\infty \quad (57)$$

量 $d\psi/dx$ 在无限远处为零，我们规定在壁上 $d\psi/dx$ 值是 $(d\psi/dx)_0$；因此，式（57）成为

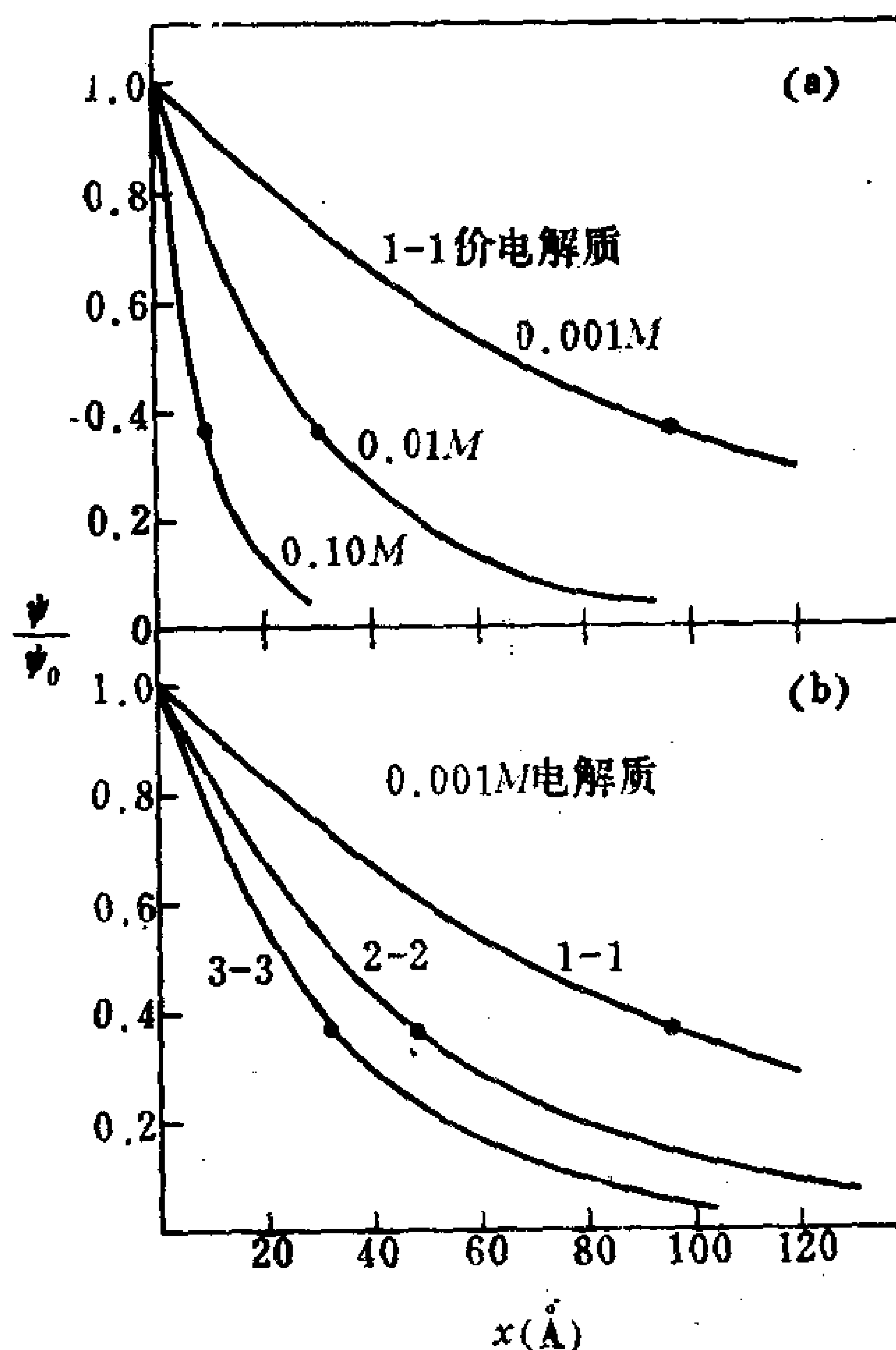


图9.6 按照Debye-Hückel近似处理，即按式（51），双电层电势分数对离开表面的距离作图。(a) 对三种不同浓度的1-1价电解质画得的曲线；(b) 对同是0.001M的三种不同价数的对称型电解质画得的曲线。

$$\sigma = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0 \quad (58)$$

下一步，我们借助于式（51）——对ψ的Debye-Hückel 近似处理，来求出（$d\psi/dx)_0$值。将式（51）微分得出的值是

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0=\lim_{x\to 0}[-\kappa\psi_0\exp(-\kappa x)]=-\kappa\psi_0 \tag{59}$$

将式（59）代入（58），得到

$$\sigma=\frac{\varepsilon}{4\pi}\kappa\psi_0 \tag{60}$$

用双电层“厚度”κ^{-1}表示，式（60）经重写后成为

$$\sigma=\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{\psi_0}{\kappa^{-1}} \tag{61}$$

只要用ψ_0替换$\Delta\psi$并用κ^{-1}替换δ，式（61）和用于平板电容器的式（27）完全相同。此项结果表明，低电势的扩散双电层表现得象一个板间间隔为κ^{-1}的平板电容器。这就说明了κ^{-1}叫做扩散层厚度的原因。但是，重要的是要记住：在一个带电壁的附近反离子的实际分布是扩散的，只是在离表面远距离处才趋近于未经扰动的体相值。

即使考虑到 Debye-Hückel 近似处理只适用于低电势这样一点，上面这种分析揭示出双电层的一些特点；就分散体对絮凝的稳定性和电动现象而论，所揭示的这些特点仍带有普遍性，以至具有极大的重要性。总起来说，可以具体指出三条：

1. 离壁一定距离处静电势继续存在，这个距离的远近可以和胶体质点本身的尺寸大小相比拟。
2. 存在着显著的电势的那段距离随着电解质浓度增大而变短。
3. 溶液中离子价数增大时，存在静电势的距离随之减小。

在讨论相互交迭的双电层时，我们还将遇到同样的这些趋势。这些概念对于解释电解质对分散体稳定性的影响很重要。这一点我们将在第十章详细考察。

对扩散双电层问题的 Debye-Hückel 近似处理产生出许多比较简单的公式，它们引入种种的双电层论题，同样也做出许多定

性的概括。为了扩充这些定量关系式的范围，还必须回到Poisson-Boltzmann公式和对电势值未加限制的Gouy-Chapman理论上来。

§9.7 扩散双电层：Gouy-Chapman理论

在§9.5中曾经指出：在电势很小的极限情况下，Poisson-Boltmann公式固有的理论上的不一致性得以消除。还可以指出，在普遍存在于许多胶体分散体中的那些条件下，这种不一致性引起的误差不会太严重，甚至电势本身不再是小的数值时亦然。因此，我们回到用于平面界面的Poisson-Boltzmann公式，即式(43)，以推导没有Debye-Hückel近似处理那些局限性的Gouy-Chapman结果。

若式（43）的两边都乘以 $2d\psi/dx$，我们得到

$$2\frac{d\psi}{dx}\frac{d^2\psi}{dx^2}=-\frac{8\pi e}{\varepsilon}\sum_i z_i n_{i0}\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)\frac{d\psi}{dx} \tag{62}$$

此式左方是 $(d\psi/dx)^2$的导数；因此，

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\frac{8\pi kT}{\varepsilon}\sum_i n_{i0}\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)+\text{const} \tag{63}$$

我们规定溶液中电势在 $x=\infty$ 处为零，就很容易求出此表示式中的积分常数值。当$x=\infty$时，$d\psi/dx$也等于零。考虑到这些规定，式（63）变成

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\frac{8\pi kT}{\varepsilon}\sum_i n_{i0}\left[\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)-1\right] \tag{64}$$

我们把溶液中的电解质只限于对称的 z-z 型，对这个结果就可以进一步积分。既然是那样，式（64）可以写成

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\frac{8\pi kTn_0}{\varepsilon}\left[\exp\left(\frac{-ze\psi}{kT}\right)+\exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)-2\right] \tag{65}$$

其中，z是价数的绝对值，其符号已包括在代数形式中。不难看

出，方括号项等于$[\exp(-ze\psi/2kT)-\exp(ze\psi/2kT)]^2$。因此，式（65）可以写成

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\frac{8\pi kTn_0}{\varepsilon}\left[\exp\left(\frac{-ze\psi}{2kT}\right)-\exp\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right)\right]^2 \quad (66)$$

令$ze\psi/kT$等于y，可以使符号简化而得到

$$\frac{dy}{dx}=\left(\frac{8\pi e^2z^2n_0}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}(e^{-y/2}-e^{y/2})=\kappa(e^{-y/2}-e^{y/2}) \quad (67)$$

为了使这个最后结果可以写成可积分的形式，我们定义u是$e^{y/2}$，这时$dy=2e^{-y/2}du$，并且下面的关系式成立：

$$\frac{dy}{e^{-y/2}-e^{y/2}}=\frac{2du}{e^{y/2}(e^{-y/2}-e^{y/2})}=\frac{2du}{1-e^y}$$

$$=\frac{2du}{1-u^2}=\frac{du}{1+u}+\frac{du}{1-u} \quad (68)$$

合并式（67）与（68），得出

$$\frac{du}{1+u}+\frac{du}{1-u}=\kappa dx \quad (69)$$

此式很容易积分成为

$$\ln\frac{1+u}{1-u}=\kappa x+\text{const} \quad (70)$$

在$x=0$处，$\psi=\psi_0$、$y=y_0$和$u=u_0$，由此可以求出积分常数值。因此，

$$\ln\left(\frac{1+u}{1-u}\right)\left(\frac{1-u_0}{1+u_0}\right)=\kappa x \quad (71)$$

用实际的变量表示，式(71)可以写成

$$\ln\frac{[\exp(ze\psi/2kT)+1][\exp(ze\psi_0/2kT)-1]}{[\exp(ze\psi/2kT)-1][\exp(ze\psi_0/2kT)+1]}=\kappa x \quad (72)$$

对于并未作低电势简化假设的一扩散双电层，式(72)描述其电势

随离表面距离的变化。与低电势情形相比，要获得对这项关系式的"感性知识"，显然是困难得多。正是预先考虑到这一点，故而在第一步把这么多的注意力用于 Debye-Hückel 近似处理上。

注意，式(72)可以写成

$$\frac{\exp(ze\psi/2kT)-1}{\exp(ze\psi/2kT)+1}=\frac{\exp(ze\psi_0/2kT)-1}{\exp(ze\psi_0/2kT)+1}\exp(-\kappa x) \tag{73}$$

式(73)是双电层内电势变化的 Gouy-Chapman 表示式。为简单起见，式(73)可以写成

$$\gamma=\gamma_0\exp(-\kappa x) \tag{74}$$

其中，用下述关系式来定义 γ：

$$\gamma=\frac{\exp(ze\psi/2kT)-1}{\exp(ze\psi/2kT)+1} \tag{75}$$

式(74)表明，在 Gouy-Chapman 理论中随 x 呈指数形式变化的是复杂的比值 γ，而不是 Debye-Hückel 近似处理情形中的 ψ。ψ_0 为各种不同值时，计算出的一些 γ_0 值列于表9.3中。

表9.3 25°C 时参数 γ_0 随 ψ_0 的变化[a]

ψ_0(mV)	γ_0
260	0.9874
240	0.9814
220	0.9727
200	0.9600
180	0.9415
160	0.9149
140	0.8765
120	0.8230
100	0.7500
80	0.6528
60	0.5249
40	0.3711
20	0.1968

a γ 的意义见式(75)。

作为对我们得到的数学式前后一致性的检验，证明在低电势的极限情况下式(73)还原为式(51)是有益的。将 γ 中的指数项展开，在分子与分母的级数中皆只保留一项，结果得到 Debye-Hückel 表示式，亦即式(51)。

另一种有意义的情况是：在 x 很大时，不管起始值 ψ_0 大小如何，ψ 都降至很小的数值。此时式(73)大大简化。在这些条件下，式(73)左方的指数经展开后得到

$$\frac{ze\psi}{4kT}=\gamma_0\exp(-\kappa x) \tag{76}$$

或

$$\psi=\frac{4kT\gamma_0}{ze}\exp(-\kappa x) \tag{77}$$

ψ_0 值很大时，$\gamma_0\rightarrow 1$。这时式(77)变成

$$\psi=\frac{4kT}{ze}\exp(-\kappa x) \tag{78}$$

此式指出：电势 ψ_0 很大时，扩散双电层靠外缘部分（即离壁较远处）的电势与壁上电势值无关。在胶体分散体中，$ze\psi_0/kT$ 通常大于1，但不是远大于1。这意味着，近似式(51)和(77)通常把式(73)表示的实际电势随距离的变化曲线包括在它们划定的范围内。此种情况用图解法表示于图9.7中。画出这些曲线时，选择 ψ_0 值等于77.1mV，对电解质则任意选定为0.01M 的1-1价电解质溶液，其 κ^{-1} 是30.4Å。这时式(78)的近似程度很差，因为 ψ_0 不够大。将用埃表示的 x 坐标除以30.4Å，则横坐标数值很容易变换成适用于任何溶液的无量纲变量*。

下面我们来考虑将电荷密度的表示式——式(55)用于 Gouy-Chapman 模型，以结束本节。

如同我们在上一节中看到的，电荷密度表示式积分成为式

* 指横坐标表示成无量纲量 κx，但具体的除数 30.4Å(κ^{-1})随离子浓度及价数而异——译者注。

(58)时并未对电势函数之性质作何假设。因此，我们可以合并式(58)与(66)而得出

$$\sigma=\frac{\varepsilon}{4\pi}\left(\frac{8\pi kTn_0}{\varepsilon}\right)^{1/2}\left[\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)-\exp\left(\frac{-ze\psi_0}{2kT}\right)\right]\quad(79)$$

式(79)描述对电势值不加限制时电荷密度随表面电势的变化。这

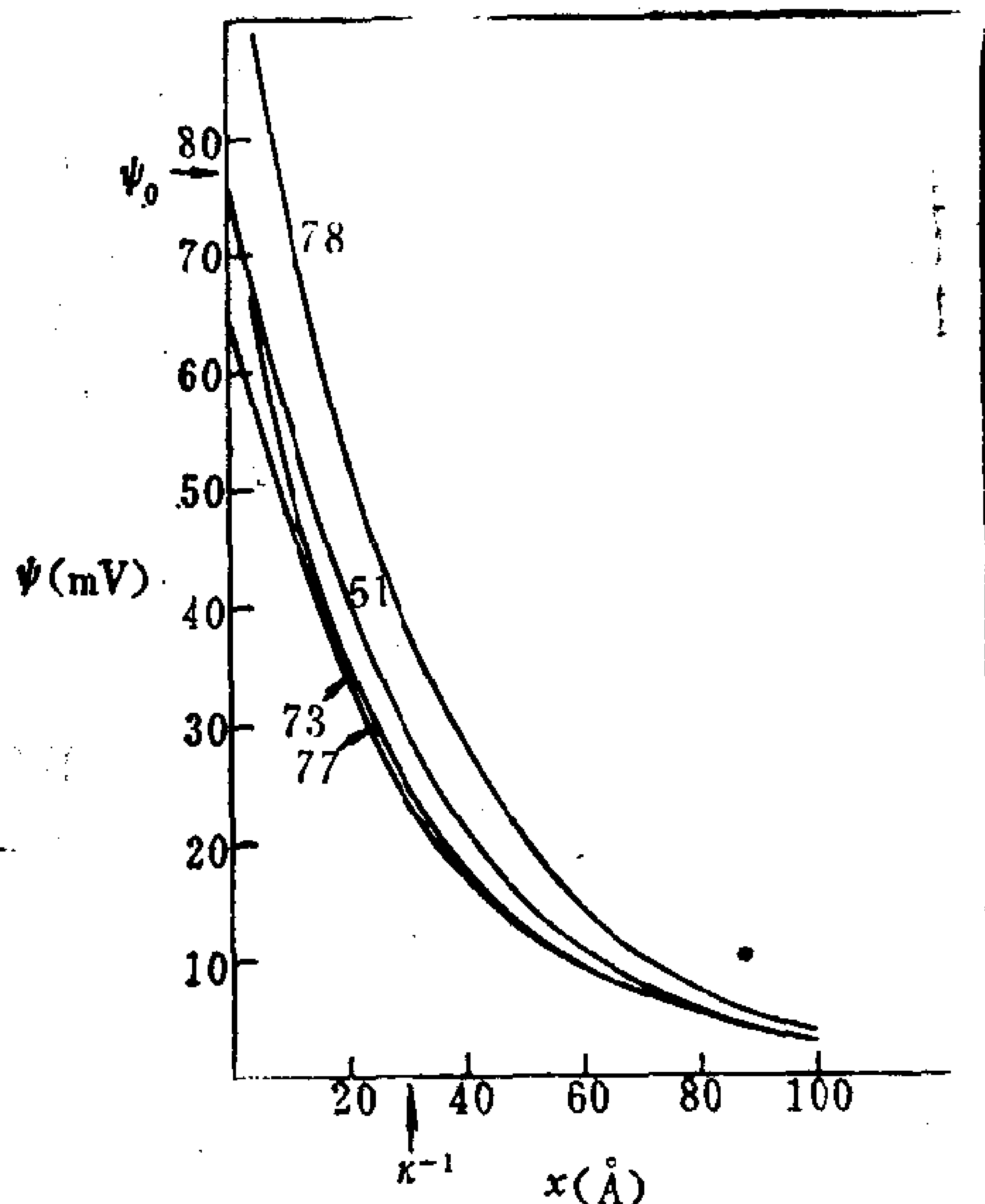


图9.7 当 $\psi_0=77.1$mV 和 $\kappa=3.29\times10^6$cm^{-1}（或0.01M 1-1 价电解质溶液）时，按照本章给出的四种表示式，双电层电势随离开表面距离的变化曲线。曲线是按式(51)，(73)，(77)和(78)画得的。

项关系式的作图结果如图 9.8 所示。考虑到下面的关系式，绘制这样的图变得更为容易：

$$2\sinh x=e^x-e^{-x}\quad(80)$$

因此，式(79)可以写成

$$\sigma=\frac{\varepsilon kT\kappa}{2\pi ze}\sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)\quad(81)$$

并且对于一特定的 ψ_0 值，可以查阅双曲线正弦函数表以算出 σ 值，或反之亦然。

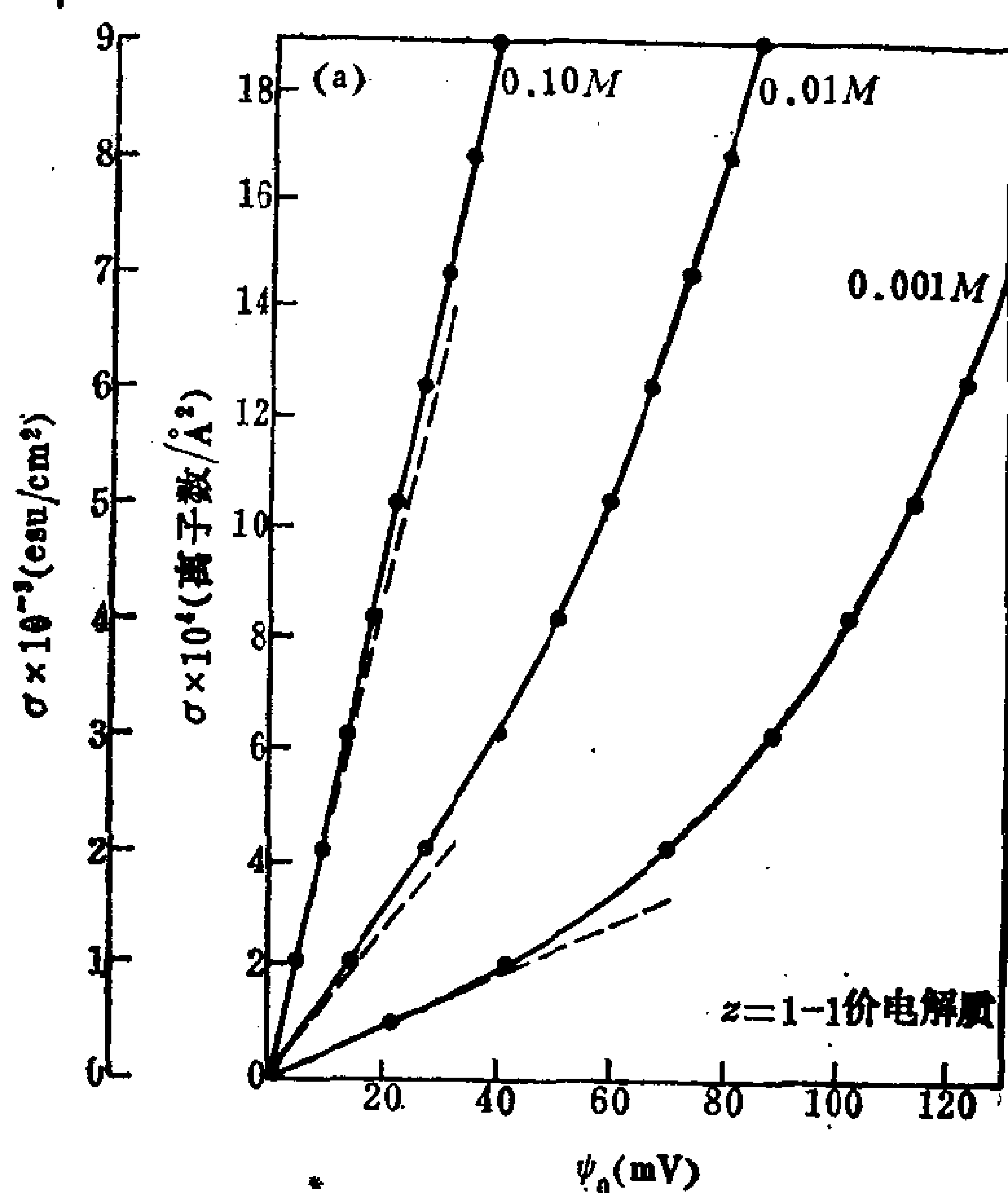


图9.8 按照式(81)σ对ψ_0的作图结果
(a) 表示0.1，0.01和0.001M的1-1价电解质溶液；

图9.8(a)表示一价电解质在三种不同浓度时 σ 与 ψ_0 间的关系；图9.8(b)表示 0.01M 的 1-1，2-2和 3-3 价电解质溶液的相应曲线。在图 9.8 中，按照式(61)画出了曲线的起始切线，借此提醒式(81)在低电势极限情况下应和 Debye-Hückel 近似处理所预示的具有同样的数值。注意：在高电势下 Gouy-Chapman 结果估计出的电荷密度，要比倘若 Debye-Hückel 近似处理用于这些高电势时所容许的电荷密度高出很多。

§9.8 对特性吸附的校正：Stern 理论

按照 Gouy-Chapman 理论，在图9.8 中画成曲线的那些 σ 值

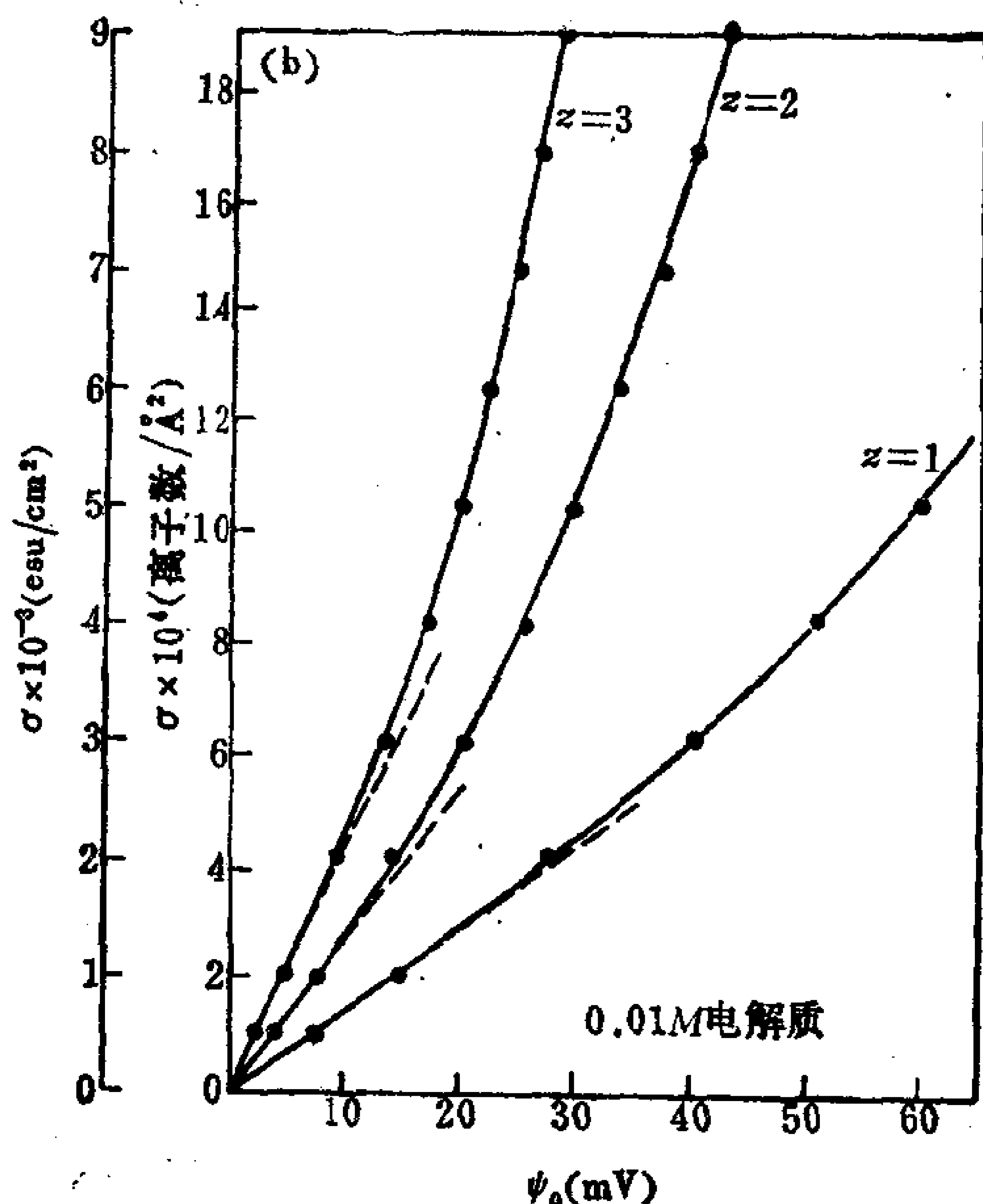


图9.8　按照式(81)σ 对 ψ_0 的作图结果
(b) 表示0.01M 的 1-1，2-2和 3-3 价电解质溶液。
起始切线对应于式(61)。

全都是合理的数值。甚至当 $\sigma=20\times10^{-4}$ 个离子/埃^{2}时，每个离子占的面积毕竟仍达500埃^{2}之多。随着 ψ_0 值的增大，双曲线正弦函数值急剧上升，所以自这一模型得出合理结果不能无限地继续下去。事实上，对0.1M 的 1-1 价电解质溶液而言，当 ψ_0 等于250mV 时，式(81)预言的 σ 值相当于每平方埃上有23个离子。显然，这种表面密度实际上是不可能的，因为离子有一定的大小。理论之所以导致此种结果，只是因为它把离子当成是点电荷源。离子不占有体积之假设在低浓度下尚可接受，但当离子变得拥挤时，此种假设显然要失败。鉴于出现明显失败时的条件是在实际可行的范围内，故我们必须寻找一条途径对这种情况加以校正。

处理此问题的一种方法——由 O. Stern 提出，是用一个假想

的分界面来划分双电层的水中部分，此分界面通称Stern面。Stern面位于离开实际面δ距离处。图9.9示意说明这个面横切双电层电势的方式以及它对双电层电荷密度的划分法。

假定有离子吸附于带电壁上，穿过这些离子即可画出Stern面。假设表面上有一离子吸附层，由此带来下面几项结果：

1. 可以写出这些离子的吸附等温线，此等温线考虑到表面饱和，从而引进离子为有限大小的概念。Langmuir等温线[式(7.72)]是可以用于此种目的的一种表示式：

$$\theta=\frac{Kn_0}{1+Kn_0} \tag{82}$$

在此表示式中，θ是已占了的表面吸附位置的分数，n_0是溶液中吸附离子的浓度，K是个常数。

2. 很容易证明，式(82)中的常数正比于Boltzmann因子。因子中指数能量包括二个贡献项：与Stern层中离子有关连的电能$ze\psi_\delta$和与吸附相关连的特性化学能ϕ：

$$K=\exp\left(\frac{ze\psi_\delta+\phi}{kT}\right) \tag{83}$$

3. Stern层与双电层的平板电容器模型相类似。因此，式(27)可以用于这一区间：

$$\frac{\psi_0-\psi_\delta}{\delta}=\frac{4\pi}{\varepsilon_s}\sigma_s \tag{84}$$

4. 已占据的表面位置的分数等于σ_s/σ_{s0}，σ_{s0}是表面饱和时的电荷密度。因此，式(82)与(84)可以合并在一起而得出

$$\frac{\psi_0-\psi_\delta}{\delta}=\frac{4\pi}{\varepsilon_s}\ \frac{\sigma_{s0}Kn_0}{1+Kn_0} \tag{85}$$

此式指出，Stern层中的电势降随吸附离子浓度增加而变大，最终趋近于一恒定值，这时表面为饱和吸附。

在Stern面的外面，双电层继续用式(73)或者它的某一近似

式描述之。因引入 Stern 面而对扩散双电层之分析需要修改的仅仅是：对 x 的计量是从 δ 开始，而不再是从壁开始，以及用 ψ_δ 来替代 ψ_0 作为扩散层内分界上的电势。

Stern 理论难于定量地应用，因为它在双电层图型中引入的几个参数的数值不能用实验方法求出。例如，Stern 层中水的介电常数较之其体相值很可能要小得多，因为在此区域内电场特别的强。这种效应称做介电饱和，对于宏观体系已做过测量，但是很难知道多大的 ε_s 值适用于 Stern 层。定量估算常数 K 亦有困难，主要是因为特性化学相互作用能 ϕ 的缘故。然而，已经做了一些计算，在计算中将式(85)中的不同参数系统地加以变化，以考察这些变化对双电层的影响。基于这些计算，可归纳出下面几点：

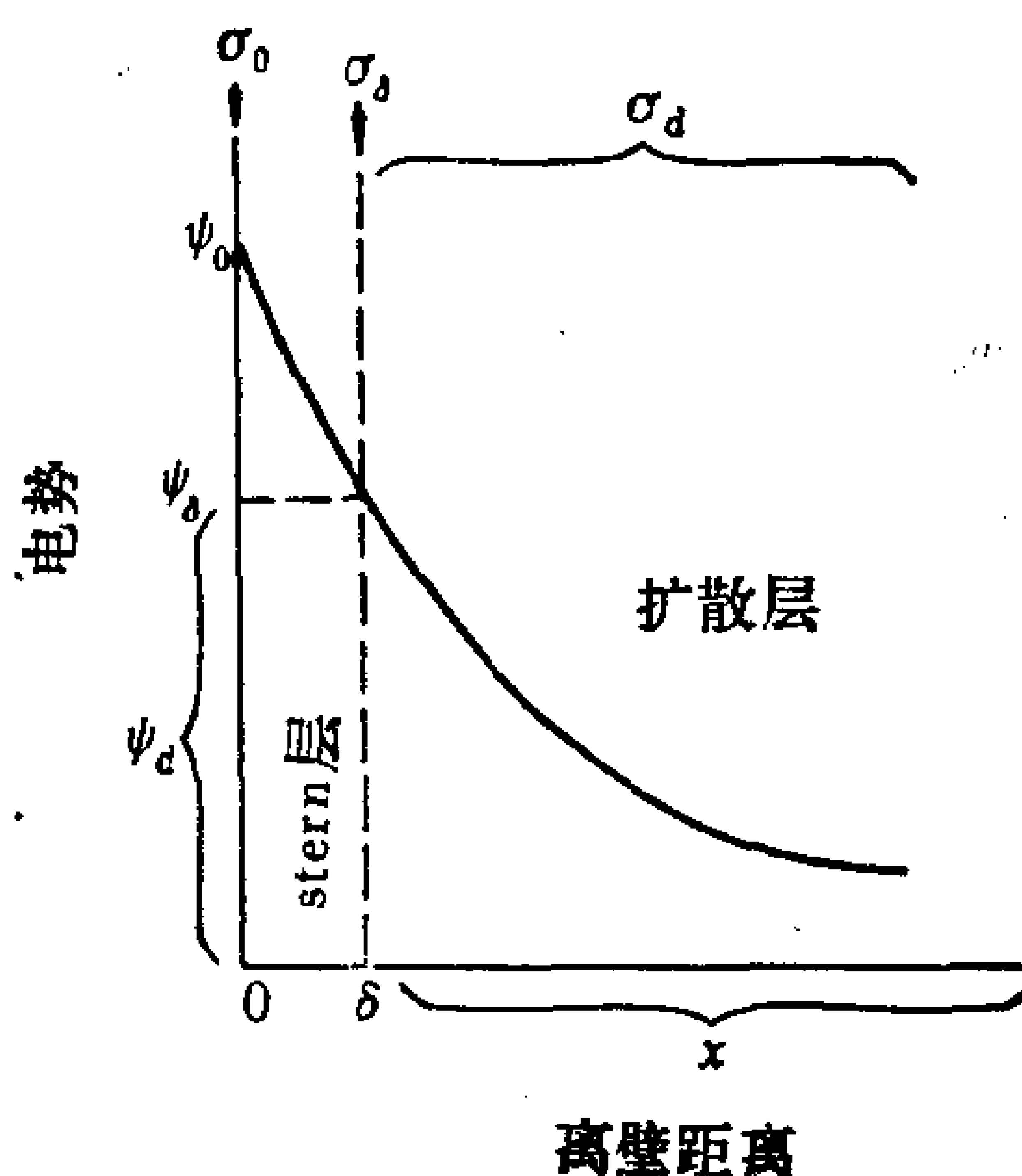


图9.9　有 Stern 层存在时电势随离开带电壁距离而变化的示意说明。下标的含义为：0 表示壁上，δ 表示Stern面上，d 表示扩散层中。

1. 当 ϕ 增大时 K 变大，任一 n_0 值时的平衡吸附量(只要未达到饱和)也随之增加。
2. 随着电解质浓度增加，Stern 层中出现的电势降之数值也随之增大。即使 $\phi=0$ 也是如此，这表明对此种结果来说，特性化学效应不是必要的。
3. 在稀溶液中，只有在 ϕ 比较大时，ψ_δ 值才可能远小于 ψ_0。
4. 虽然 ψ_δ 对 n_0 非常敏感，但 ψ_δ 随 ϕ 的变化很小，直到 ϕ 较大时才不然。

对于汞-水界面，自电毛细研究可以从实验求出参数 ϕ 的数

值。图 9.2 中电毛细极大点坐标的位移反映出不同离子在特性吸附能力上之差异。电毛细研究揭示，一些一价的阴离子在汞-水界面上的特性吸附强度遵守下述顺序：



$$I^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > OH^- > F^-$$

而一些一价阳离子的顺序则是



$$N(C_2H_5)_4^+ > N(CH_3)_4^+ > Tl^+ > Cs^+ > Na^+$$

一般说来，离子的特性吸附将因较大的尺寸（因而极化率较大）和较低的水化程度（水化作用本身是离子大小的函数）而增强。举例来说，刚才所列出的离子中，较大的 I^- 离子吸附最强，虽小但高度水化的 Na^+ 离子吸附最少。

Stern 理论由于考虑到表面饱和，克服了 Gouy-Chapman 理论表面浓度过大的缺点。可是这样做时，把一组困难换成另外一组困难。在 Gouy-Chapman 理论中，ψ 对 x 的函数依赖关系只牵涉到参数 κ 和 ψ_0。其中 κ 是已知的，并且 ψ_0 可以求算出来，至少对有些表面是如此。亦即，知道零电荷点，利用式(2)可以求出 ψ_0 值。双电层图象的 Stern 改进模型引入的参数不仅难以估算[例如 δ 与 K（或 ϕ)]，而且不同离子还各有其专门的特征值。考虑了 Stern 理论的特性吸附效应，从而就丢掉了 Gouy-Chapman 模型的普遍性。

就胶体稳定性而论，最使我们感兴趣的是双电层的外层部分。Stern 层的存在并没有使双电层扩散部分的那些表示式失效。事实上，由于扩散双电层的内分界上的电势变低，低电势近似式的正确性倒是提高了。唯一的问题是，特性吸附效应使得难于决定对 ψ_δ 采用何值。

在往后的讨论中，和我们有关系的是扩散双电层中的电势。对此，可以用相对于扩散双电层最里面处的电势值描述之，而最里面可以是实际表面或者是 Stern 面。我们将继续用符号 ψ_0 表示最里面处的电势。但是应该记住，特性吸附可以使得这个量低于溶液中决定电势离子浓度所指示的。在第十一章中我们将看

到，紧挨最里面处的某个(未知的)位置上的电势是怎样测量出的。它被称为ζ电势。

直到现在，我们一直讨论的只是和一单独的平界面毗连的水相中之双电层。在下面几节中，我们将考虑由于有第二个表面存在，对这些结果应如何修改。第二个表面带来的影响是如何随两个表面间相隔的距离变化的，这是我们主要关心的。我们将继续集中讨论平表面的情况。

§9.9 双电层的交叠与质点间的排斥作用

从解释憎液胶体稳定性的观点，这一节和下一节至为重要。在这一节中，我们将考察由于双电层的交叠而作用在两个带电表面上的单位面积上的力，也即压强。和力相比，通过势能来比较质点间的吸引与排斥更为方便。在§9.10中我们将看到，怎样通过势能表示双电层的相斥作用。如同单个双电层的情形一样，电势低时处理交叠的双电层更为简便。因此，我们所做的详细推导将以这一条件为前提。随后我们将推广到电势更高的情形，但不再介绍此种情况下的所有数学细节。

图9.10示意表示我们所涉及的情况。它表示未规定厚度的两块平板，这两块板的平表面相隔距离为$2d$。两板浸在容积无限大的电解质溶液贮液器中，电解质的体相浓度为n_0，两平板表面上的电势规定为ψ_0。为方便计，溶液区分为内区和外区。

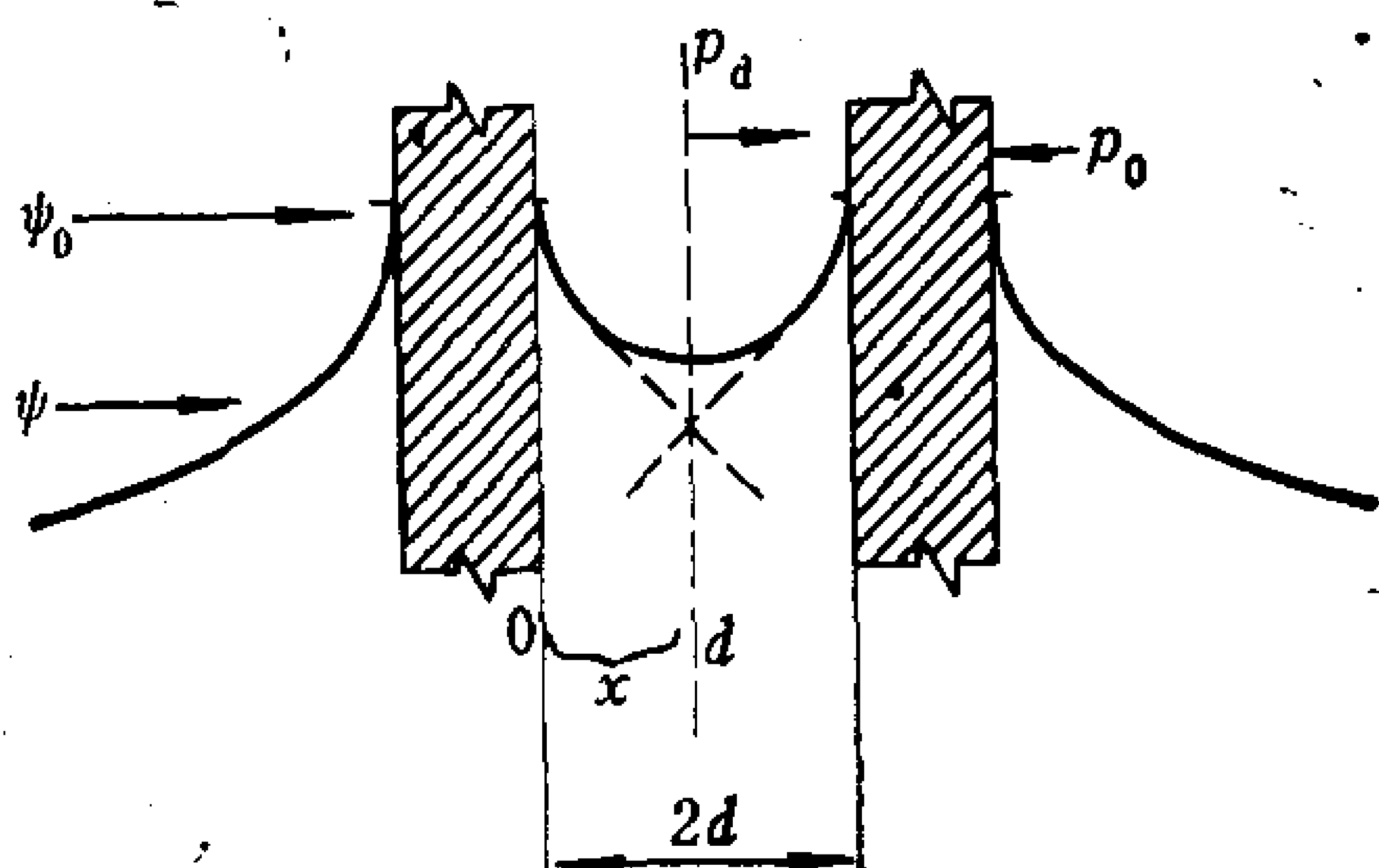


图9.10 表示一对平板相互靠近到表面之间距离为$2d$时，两个双电层出现交叠的示意图。

内区指两板之间那个区域，外区是指只是其中的一个面具有影响的区域。

当板间距离大时，里边表面和外边表面上的电势随离表面距离而降低全都遵守式(73)或者它的某个近似式。在此情形下，图中外区的电势降图形用实线曲线表示，内区中的电势降则用虚线曲线表示。随着板间距离的减小，来自每个里边表面的电势开始在内区中交叠。因此，内区中净电势的变化如图中该区中的实线所示。外区中的电势不受板间距离的影响。鉴于我们已经知道外区中电势的处理方法，故我们的兴趣现在集中于出现双电层交叠的内区中的电势上。

平衡时，溶液中任一体积元上的全体作用力应该保持平衡。设想我们把这一平衡准则用于溶液中的一个体积元，此体积元处于与图9.10中平板面相平行的平面上，并且离开其中一个板面之距离为 x。有两种力应该作用于这个体积元上：压力与静电力。按照式(2.13)，作用于体积元(即单位体积)上的压力的 x 分量可表示为：

$$F_x = \frac{\partial p}{\partial x} \tag{86}$$

按照式(20)，单位体积上的电作用力等于电荷密度与电场强度之乘积：

$$F_{el} = \rho\frac{d\psi}{dx} \tag{87}$$

将这些结果和平衡准则合在一起，得出的表示式是

$$\frac{dp}{dx} + \rho\frac{d\psi}{dx} = 0 \tag{88}$$

用式(40)来替代 ρ，即变成

$$\frac{dp}{dx} - \frac{\varepsilon}{4\pi}\ \frac{d^2\psi}{dx^2}\ \frac{d\psi}{dx} = 0 \tag{89}$$

由于

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}\frac{d\psi}{dx}=\frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$$

式(89)可以写成

$$\frac{d}{dx}\left[p-\frac{\varepsilon}{8\pi}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2\right]=0 \tag{90}$$

此项结果指出，平衡的条件相当于要求溶液中所有位置上的

$$p-\frac{\varepsilon}{8\pi}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=\text{常数} \tag{91}$$

式(91)表明在溶液内部起作用的有两种效应——压强与电场，但二者之差是个仍有待于求值的常数。我们对求算内区中的这一常数值特别感兴趣。

此刻，图9.10所示情况的对称性变得很有用。我们知道，在中点位置上 ψ 有最小值，也就是说 $x=d$ 处的 $d\psi/dx=0$。于是，式(91)中的常数等于中点处的压强 p_d。在两板之间的所有位置上，压强与电场效应之差等于 p_d 这个量。由于这种固定关系，适用于中点的那些参数可用来表征整个内区。因此，ψ_d 是决定表面间相斥作用的电势。下面，我们把式(88)写成

$$dp=-\rho d\psi \tag{92}$$

对 z-z 价电解质，现在可以用式(42)替代 ρ，得到

$$dp=-zen_0\left[\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right)-\exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right]d\psi \tag{93}$$

因为 $e^x-e^{-x}=2\sinh x$，式（93）亦可写为

$$dp=2kTn_0\sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)d\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \tag{94}$$ *

当 $\psi=0$ 时，$p=p_0$（外区参比压强）；$\psi=\psi_d$ 时，$p=p_d$，在此界限内很容易将式（94）积分。式（94）经积分得到

---

* 原文此式为 $dp=2kTn_0\sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)d\psi$，已订正——译者注。

$$p_d - p_0 = 2kTn_0\left[\cosh\left(\frac{ze\psi_d}{kT}\right) - 1\right] = F_R \qquad (95)$$

式（95）给出 $x = d$ 处的附加压强，亦即两板被推斥开的单位面积上力的大小 F_R。

上述分析是 Verwey 与 Overbeek 的经典专著[8] 中对双电层排斥作用所介绍的几项处理之一。读者将会见到，本章这些题目在那本书中都有详尽阐述。

虽然式（95）是正确的，但并不特别有用。问题是通过中点处的电势来表示 F_R，而中点处电势本身是个未知量。对于 d 值较大的特殊情形，式（77）表示的近似关系对相互接近的两个表面中的每个表面的电势都是适用的。按照这种近似处理，中点处的电势成为

$$\psi_d = \psi_1 + \psi_2 \simeq \frac{8kT\gamma_0}{ze}\exp(-\kappa d) \qquad (96)\ *$$

由于这个结果适用于离开表面较远之处，故式（96）成立时电势低。因此，$\cosh ze\psi_d/kT$ 可以展开成幂级数（见附录A），而只保留头一项。由此得出的结果是

$$F_R \simeq n_0 kT\left(\frac{ze\psi_d}{kT}\right)^2 = n_0 kT[8\gamma_0\exp(-\kappa d)]^2 \qquad (97)$$

或

$$F_R \simeq 64 n_0 kT\gamma_0^2 \exp\left(\frac{-2d}{\kappa^{-1}}\right) \qquad (98)$$

一项具有很大实际重要性的结果，是关于式（95）及其近似式（98）描述的排斥力是怎样随溶液中电解质含量变化的。因为 κ 随 $n_0^{1/2}$ 而变化，故式（98）的形式是

$$F_R = (\text{const } 1)n_0\exp[-(\text{const } 2)n_0^{1/2}] \qquad (99)\ **$$

---

* 原文此式为 $\psi_d = \psi_1 + \psi_2 \simeq 2\left(\frac{\psi kT\gamma_0}{ze}\right)\exp(-\kappa d)$，已订正——译者注。

** 式中的 const 1和 const 2分别指数值不同的常数1和常数2，这时 n_0 是唯一的变量——译者注。

在式（99）中显然是指数因子对 n_0 更为敏感。因此，这个表示式表明：在同样的间距下比较，两表面间的排斥力随电解质浓度增大而减小，至少间距比较大时是如此。在下一章我们将看到，把不相干电解质加到一憎液胶体的水基分散体中确实可以增加此胶体的絮凝。因此，式（99）是朝着弄明白此种行为迈出的重要一步。

图9.11表示对于不同浓度的1-1价电解质，按照式（98）排斥力是怎样随间距而变化的。图9.11是 $\gamma_0=1$，因而假定 ψ_0 很大时画出的。随着 ψ_0 值减小，这些力减弱的倍数是 γ_0^2。表9.3指出 γ_0 与 ψ_0 间的关系。

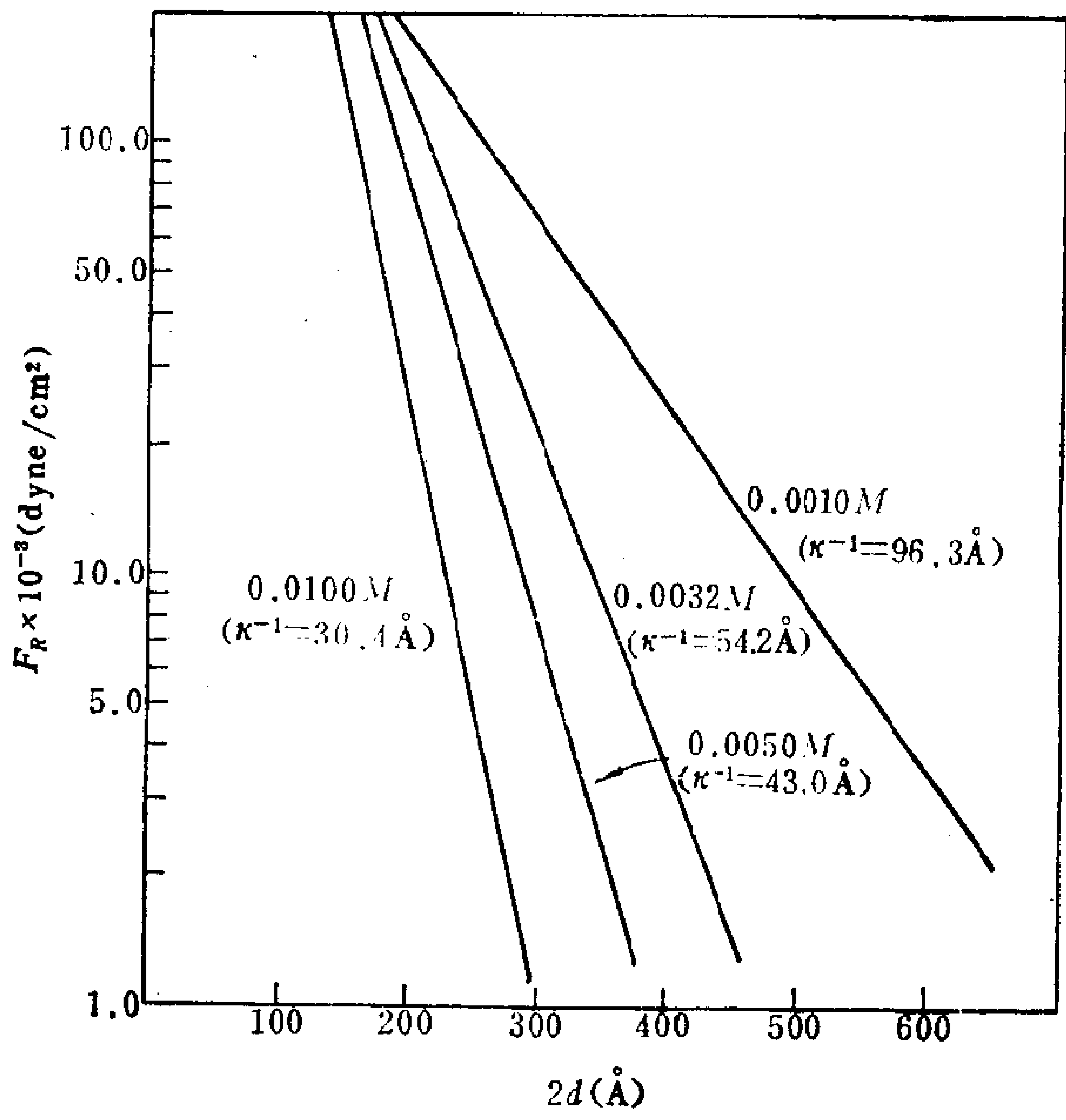


图9.11　两平板间排斥力随平板表面间距离的变化
曲线是按照式（98）对几个浓度下的1-1价电解质画得的。

§9.10 质点间的排斥势能

为了充分估算电荷对胶态分散体稳定性的影响，必须对质点间排斥与吸引的数值大小进行比较。质点间的吸引作用在第十章中讨论。通过势能来描述吸引作用最为容易，因此，排斥作用同样也应当用势能的形式表示。就我们刚讨论过的近似式来说，求算排斥势能并不特别困难。因为势能可表示为力乘上力的作用距离，我们可以写出

$$d\Phi_R = -F_R d(2d) \tag{100}$$

在此表达式中，$d\Phi_R$ 是间距变化引起的势能增量，而负号是势能随间距增大而变小这一点引起的。

用式（98）表示的近似结果替代 F_R，得到

$$d\Phi_R = -64n_0kT\gamma_0^2\exp\left(\frac{-2d}{\kappa^{-1}}\right)d(2d) \tag{101}$$

大家当记得，$2d=\infty$时 $\Phi_R=0$，故这一结果很容易积分。积分后得到

$$\Phi_R = \frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa}\exp\left(\frac{-2d}{\kappa^{-1}}\right) \tag{102}$$

这一特定形式只限适用于与 κ^{-1}相比表面间的间距来得大和 ψ_0 很大以致 $\gamma_0\simeq1$ 的情况。和我们对排斥力的做法一样，鉴于 κ 随 $n_0^{1/2}$而变化，我们可以把 Φ_R 写成

$$\Phi_R = (\text{const } 1)n_0^{1/2}\exp[-(\text{const } 2)n_0^{1/2}] \tag{103}$$

我们再次看到，在大的间距上排斥势能随电解质浓度增加而减少。连续强调大的间距，是推导此项结果时因采用近似式（77）而从形式上做的规定。对这个范围感兴趣也有其实际原因。当胶体质点相互接近时，最先相互作用的是质点双电层的最外部分。因此，这种碰撞的结局要受到质点间在大间距上的相互作用的影响。

式（102)之所以可能推导出来，全靠有比较简单的近似处理可供利用，这些近似处理可以明确地对 ψ_d 求解，并得出 Φ_R 的可积分的表达式。然而，一般不是这种情况，故此，用来得出式（102)的方法对大多数情况并不适用。E.J.W.Verwey 与 J.Th.G.Overbeek 找到了另一种方法求算 Φ_R 值，但这种方法用的数学却是冗长乏味，并涉及到数值积分。这个方法在于计算质点相隔距离为$2d$ 时和相隔无限远时的自由能之差。有兴趣的读者在 Verwey 与 Overbeek 的书[8]中，可以找到他们所讨论的这一方法的细节。在这里我们只是概述自这项研究得出的结论。

图9.12表示表面电势 ψ_0为不同值时 Φ_R 随 κd 的变化。实线是完备的理论所给出的数值，而虚线是按照式(102) 画的。仔细检查这个图，可明显看出如下几个特点：

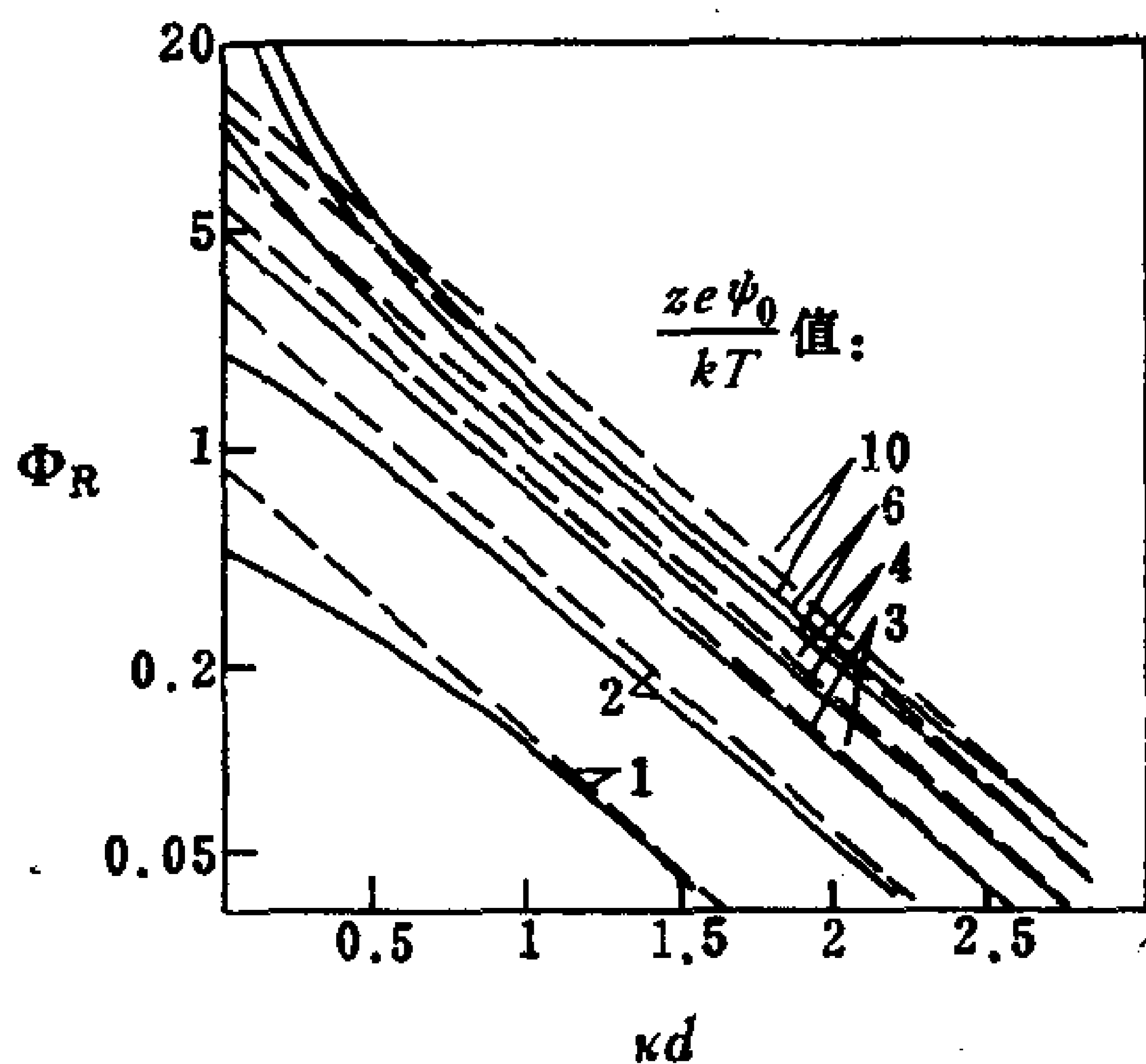


图9.12 表面电势 ψ_0为不同值时，排斥势能对 d 的关系曲线。实线是按照完备的理论画出的；虚线则按照式(102)。关于座标的标度因子见表9.4（引自Verwey 与 Overbeek[8]）。

1. κd 值大时，虚线和实线确实会合在一起。
2. 当参数 $ze\psi_0/kT$ 增大时，对于不同的 ψ_0 值，描述 Φ_R 的诸曲线间的差别在缩小。ψ_0值很大时($\gamma_0\rightarrow1$)，势能与 ψ_0无关。
3. 当 κd 减小时，完备理论与近似处理不仅在函数形式上、而且在数值大小上都不再一致而出现偏离。电势随 κd 的变化比指数关系来得大或是来得小，这要看 $ze\psi_0/kT$ 是大于还是小于 3 而定。

表9.4 用于说明图9.12的标度因子 [a]

κ(cm^{-1})		10^7	10^6	10^5
图9.12中 ϕ_R(erg/cm^2)的标度因子		$\times 1$	$\times 10^{-1}$	$\times 10^{-2}$
图9.12中 d(Å)的标度因子		$\times 10$	$\times 10^2$	$\times 10^3$
25°C 时电解质水溶液的体积摩尔浓度	1-1	9.24×10^{-2}	9.24×10^{-4}	9.24×10^{-6}
	2-2	2.31×10^{-2}	2.31×10^{-4}	2.31×10^{-6}
	3-3	1.03×10^{-2}	1.03×10^{-4}	1.03×10^{-6}

a 表中还包括不同的 z-z 价电解质对应于 κ 值为10的整数幂时的浓度。

图9.12是用"浮动"坐标画出的，这样可以从图上成对读出不同 κ 值时的 Φ_R，d 值。表9.4列出自图9.12中的曲线得到 Φ_R 和 d 的数值所要用到的标度因子。根据图中的坐标值，再乘上表9.4中的标度因子，即得到所考虑的 κ 值下用尔格/厘米^{2}表示的势能值和用埃表示的距离 d 值。现以 $ze\psi_0/kT=4$这条曲线为例：

1. 若 $\kappa=10^7\text{cm}^{-1}$，则 $d=10$ Å时 $\Phi_R=1.0\text{erg/cm}^2$。
2. 若 $\kappa=10^6\text{cm}^{-1}$，则 $d=100$ Å时 $\Phi_R=0.1\text{erg/cm}^2$。
3. 若 $\kappa=10^5\text{cm}^{-1}$，则 $d=1000$ Å时 $\Phi_R=0.01\text{erg/cm}^2$。

总之，这些结果说明下面几点：

1. 排斥势能可以延伸到离表面相当远的距离处，但其作用范围因体系中电解质含量增大而被压缩。
2. 相互接近的质点彼此间最先产生影响时，是处于大的相隔距离上，这时式(102)表示的近似关系成立。
3. 水基憎液胶体对电解质含量很敏感起因于质点间排斥力对电解质浓度的依赖性。

下面，关于与非平表面，特别是与球形质点有关连的双电层现象应当简单讲几句。特别是当这些概念应用于分散质点时，最好是用球的，而不是(无限)平面的关系式。至少我们应该调查一下：将这些结果应用于弯曲表面时，是否引入任何质的差别，而从平表面的研究对此是不清楚的。

§9.11 球形质点的双电层相互作用

为了考察球形质点周围双电层的相互作用，Б.Дерягин 提出的下述策略很有用。如图9.13所示，两球的面对面的表面可以看作是半径为 h、中心落在两球心连线上的一组圆环。当 h 值增大时，表面的曲率保证了两表面上对应区段间的间隔距离也随之增大。我们在上节中讨论的势能函数可以用于其中每一个环的平面表面上。宽度无限小的环之间所有这些相互作用之总和即为净相互作用。

为了实现这一策略，必须把环的面积和球的半径R及两球表面间的最近距离 s_0相联系起来。图9.13表明，第 i 个环之间的距离 s_i 和最近距离间的关系如下式所示：

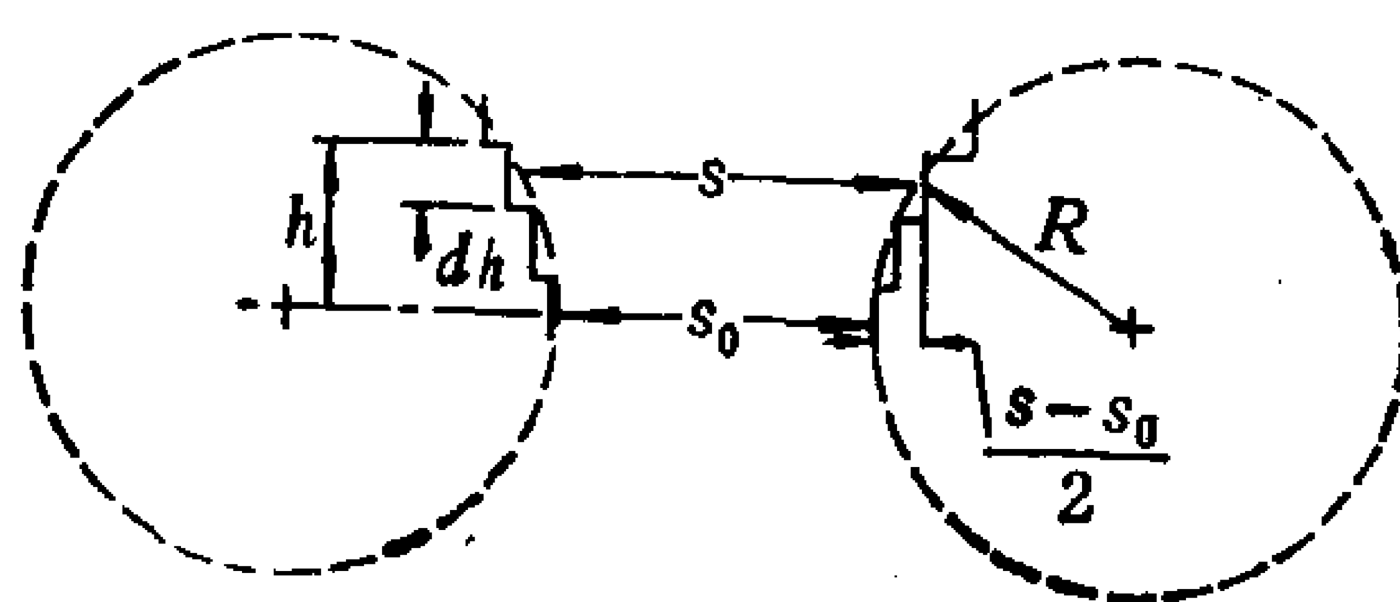


图9.13　从平板间的相互作用出发，计算两球间排斥的示意图。

$$\frac{s_i - s_0}{2} = R - \sqrt{R^2 - h^2} \tag{104}$$

式中引入因子 2，是因为每个表面各具效应之半。因为R是个常数，式(104)可以微分，经重新整理得到

$$R\left(1-\frac{h^2}{R^2}\right)^{1/2} ds = 2hdh \tag{105}$$

第 i 个环面之面积等于$2h\pi dh$；因此，由于第 i 环而产生的相互作用增量为

$$d\Phi_R = \Phi_i dA_i = 2\pi h\Phi(s_i)dh = \pi R\left(1-\frac{h^2}{R^2}\right)^{1/2}\Phi(s)ds \tag{106}$$

式中，把函数符号写成 $\Phi(s)$，借以提醒此函数值因环而异，因为相隔距离随 h 而增大。将 $\Phi(s)$的适当表达式代入式(106)，并对全体 s 值积分，可以得出总的排斥势能。

我们又一次遇到这样的情况，即进一步取得进展有赖于找到 $\Phi(s)$的替换式，以得出一个可积分的函数。若式(102)用于此种目的，则我们得到

$$d\Phi_R = \pi R\left(1-\frac{h^2}{R^2}\right)^{1/2}\frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa}\exp\left(-\frac{s}{\kappa^{-1}}\right)ds \quad (107)$$

倘若我们进一步假设 $h^2/R^2 \ll 1$，式(107)变成

$$d\Phi_R = \frac{64\pi Rn_0kT\gamma_0^2}{\kappa}\exp(-\kappa s)ds \quad (108)$$

将式(108)的右方对全体 s 值积分，即给出总的排斥势能。最省力的做法是假定 s 在 s_0和无穷大之间变动。因为势能函数随着距离指数地下降，这个上限是合理的。所以，大的间距对总势能的贡献是微不足道的。在这些上下限之间积分，我们得到

$$\Phi_R = \frac{64\pi Rn_0kT\gamma_0^2}{\kappa^2}\exp(-\kappa s_0) \quad (109)$$

假定是低电势，并将 γ_0中的指数项展开，此结果可进一步简化。若只保留这些展开式中的头一项，则

$$\gamma_0 \simeq \frac{ze\psi_0}{4kT} \quad (110)$$

并且式(109) 变成

$$\Phi_R \simeq \frac{1}{2}\varepsilon R\psi_0^2\exp(-\kappa s_0) \quad (111)$$

虽然这一推导的假设使得式(111)局限于半径大和电势低的大小均一的球，但所得结果指出：排斥作用随R 而增大，并且随 s_0指数地下降。这一结果在适当的范围内是一定能得到的，而与求算某个环的 $\Phi(s)$所采用的特定表达式无关。对于更为一般的情况，

其相应结果已由 Loeb 等[5]用计算机算出数值并制成表格形式。

至此，我们对双电层本身的讨论已告完成。这项介绍本身显得很抽象，而它的某些应用将帮助其理解。这些应用在第十、十一章中介绍。

在第十章中，我们将就絮凝作用讨论水基憎液胶体的稳定性。单考虑双电层，并不说明絮凝作用的全部情况。由于交叠的双电层在质点间引起排斥作用，如果不存在大小相近的吸引的话，这些分散体就会很稳定而不絮凝。决定表面张力色散成分的范德华力即属此种吸引。因此，为了定量地考察絮凝作用，必须对这两种相反的相互作用进行比较。如同前面已经指出的，比较吸引与排斥的势能最为容易。

从这个意义上看，在通往弄清楚絮凝作用的路途上我们只是走了一半距离，因为只讨论了相互作用的排斥部分。尽管这样，关于稳定性我们能够作出一些普遍性的结论，至少从静电排斥的观点是如此。其他条件都相同时，相互接近的质点间在大的间距上有尽可能大的 Φ_R 值能提高稳定性。双电层扩散部分最里面处的电势 ψ_0或 ψ_δ 高以及双电层中参比距离 κ^{-1} 的数值大，就可以做到这一点，而 κ^{-1} 本身则因低价、低浓度电解质而变大。这些结论清楚地存在于式(111)中，甚至在这个近似式不再成立的情况下可继续定性地应用。倒过来，与上面列举的适成相反的条件：低 ψ_0、电解质高浓度和高价数，可促进絮凝作用。

在第十一章中我们将看到，带电胶体在电场中的移动（即电泳）提供直接测量双电层里面电势的方法。然而，有个难人的问题：我们无法知道测量出的这个电势在双电层里面适用于哪个精确位置上。尽管如此，电动测量在胶体与表面化学中很重要。本章中导出的关于双电层构造的那些结果，在第十一章中将得到充分的应用。

习　题

1. D.C.Grahame 给出18℃时汞与 KI 水溶液界面上的 γ_{max} 与

$\log c$（对活度已校正）的数据如下：

γ_{max} (dyne/cm)	390	398	407	414	419	422
$\log c$（c 用 mole/1表示）	0.5	0	−0.5	−1.0	−1.5	−2.0

对于1.0M 与0.1MKI 溶液而言，利用这些结果估算出在电毛细极大点处 KI 的表面过剩量 Γ。把你得到的结果表示成每平方厘米上吸附的 KI 摩尔数和每平方厘米上以静电单位计的总电荷量。

2. 若双电层电容是个常数，利用式（18）亦即 $-(\partial^2\gamma/\partial E^2)_\mu = C$ 的重积分，证明在 $\gamma_{max}-\gamma$ 和 $E-E_{max}$ 之间预期应呈抛物线关系。利用你导出的方程，根据下列数据来检验汞与 1M NaCl 界面的电容 C 所假设的常数性。

γ (dyne/cm)	340	376	396	410	418	423[a]	421
E (V)	0.02	−0.08	−0.18	−0.28	−0.38	−0.56[a]	−0.68
γ (dyne/cm)	415	405	396	384	373	358	340
E (V)	−0.78	−0.88	−0.98	−1.08	−1.18	−1.28	−1.38

a 极大点

双电层电容值通常用每平方厘米的微法拉数表示。记住，实用电学单位（包括法拉在内）和 MKS 单位是一致的。从阴离子吸附和阳离子吸附的观点评论这些结果。

3. 观测在 pH3.5时的 AgI 溶胶，当第二种盐不存在时为 $4.5\times10^{-5}M\,Al(NO_3)_3$所絮凝，当 0.009$M\,K_2SO_4$ 存在时为 $1.7\times10^{-4}M\,Al(NO_3)_3$所絮凝。计算这两种溶液中每个溶液的 κ 值。问：不稳定临界值和你按照这两个体系的 κ 值所预料的结果是否符合一致？此项研究工作的作者提出，$Al^{3+}+SO_4^{2-}\rightleftarrows AlSO_4^+$的平衡常数 $K=370$。请计算含有 K_2SO_4的体系中Al^{3+}的浓度。AgI 溶胶的行为和"游离" Al^{3+} 浓度相互之间是否有联系？当有过量的$4\times10^{-4}M$KI 存在时，预期 Al^{3+} 在 AgI

上有无特性吸附？从 ψ_0和 ϕ 的角度讨论之。

4. 加入种种不同的电解质来研究带负电的琼脂胶体(0.14%，在50℃时）的粘度。其中的一些盐为几种浓度时，有盐时的增比粘度($\eta_{sp}=\eta/\eta_0-1$)与无盐时的增比粘度之比值如下表所示：

$(\eta_{sp})_{盐}/(\eta_{sp})_{H_2O}$

c(meq/l)	KCl	K_2SO_4	$K_4Fe(CN)_6$	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$MgSO_4$	$La(NO_3)_3$	$Pt(en)_3(NO_3)_4^a$
0.25	—	—	—	—	—	—	—	79.2
0.50	90.8	90.7	90.5	—	—	—	76.6	69.7
1.00	—	—	—	78.2	77.9	78.6	—	64
2.00	81.2	81.4	81.1	—	—	—	68.1	60.6
4.00	77.3	77.5	76.7	70.6	70.9	71.6	67.2	60

a en＝乙烯二胺

利用本章和第二章的一些概念讨论这一电粘度效应。

5. 在带正电的平表面附近正离子之不足额($\Gamma_+<0$)可求算如下($y=ze\psi/kT$)：

$$\Gamma_+\overset{(1)}{=}\int_0^\infty(c_0-c_x)\,dx\overset{(2)}{=}c_0\int_0^\infty(1-e^{-y})dx\overset{(3)}{=}c_0\int_0^\infty(1-e^{-y})\frac{dx}{dy}dy$$

$$\overset{(4)}{=}c_0\int_{y_0}^0\frac{(1-e^{-y})dy}{dy/dx}\overset{(5)}{=}\frac{c_0}{\kappa}\int_{y_0}^0\frac{1-e^{-y}}{e^{-y/2}-e^{y/2}}dy$$

$$\overset{(6)}{=}-\frac{c_0}{\kappa}\int_{y_0}^0 e^{-y/2}dy\overset{(7)}{=}\frac{2c_0}{\kappa}\left[1-\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right)\right]$$

按上述顺序对等式(1)至(7)提出其物理的和(或)数学的证明理由。试证明：在高的表面电势下，上述最后结果相当于将与壁同电荷量的离子从厚度为$2\kappa^{-1}$的区域中挪出来。

6. 对25℃水中的1-1价电解质而言，试证明(81)式可以重新整理而得出

$$\psi_0=51.4\sinh^{-1}\left(\frac{137}{\sigma^0\sqrt{c}}\right)$$

其中，ψ_0用mV表示，c用每升中的摩尔数表示，σ^0是表面上每个电荷占的面积(以Å^{2}计)。J.T.Davies测量了NaCl水溶液-空气界面上有$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3^+$单层时，穿过此界面的电势。当十八胺季胺盐的压强对应于$\sigma^0 = 85$Å^{2}时，对于不同浓度的NaCl溶液量出的电势值如下：

E(mV)	240	280	325	340	380
c(NaCl mole/l)	2.0	0.5	0.1	0.033	0.01

这些电势差中约有200mV是界面上偶极子效应引起的，故应从每个数值中扣除，以得出所量出的电势中双电层的贡献部分。将这些校正过的数值与根据刚给出的公式计算出的ψ_0值进行比较。

7. 对于几种电解质的二甲基甲酰胺(DMF)溶液，测量其在电毛细极大点处的界面张力随电解质浓度的变化，结果数据如下：

	γ_{max} (dyne/cm)		
log$c$	KI	LiCl	KSCN
0	354	366	370
-0.3	356	367	371
-1.0	361	369	373
-1.3	364	370	374

利用这些结果估算I^-，Cl^-和SCN^-离子自DMF中吸附于汞上的吸附能力的相对大小。阴离子吸附能力的这种顺序与§9.8中给出的自水溶液中吸附于汞上的顺序相比较如何？更为全面的电毛细数据提示SCN^-在DMF中的溶剂化比在水中更甚。这和刚才比较的吸附能力次序一致吗？

8. 一带负电的AgI分散体因加入种种电解质而絮凝。为产生絮凝所需的几种二价金属的硝酸盐浓度值如下：

盐	$Mg(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$
$c\times10^3$ (mole/1)	2.60	2.40	2.38
盐	$Ba(NO_3)_2$	$Zn(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
$c\times10^3$ (mole/1)	2.26	2.50	2.43

这些不同的化合物在如此相近的浓度下产生相同的效应，这就证明静电作用是絮凝效应的主要原因。利用这些浓度的平均值计算：(a)此体系絮凝时的 κ 值；(b)利用式(60)计算界面上电荷密度的近似值；(c)当两个平表面相隔距离为100Å时的排斥力大小[式(98)]；(d)这时的排斥势能值[式(102)]。对于(b)、(c)和(d)中的计算，可取 ψ_0 值为100mV。就这些公式对所考虑的实际体系的适用性给以评论。

9. 上题中使 AgI 溶胶絮凝所需的一些二价阳离子之浓度略有差别，可以认为是这些阳离子在 AgI–溶液界面上的吸附能力不同所造成的。利用题 8 中的数据将这些阳离子按其吸附倾向排队。在吸附能力和离子大小及(或)水化作用之间有无联系？关于离子大小和水化这两个量的数据，列出你查阅的参考书名。

10. 两平行平板间的中点对板间力的重要意义一旦确定后，可以有几种方法得出式(95)。一种论据是图9.10中画出的板起半透膜的作用，在 $x=d$ 与溶液外区之间保持一浓度差。利用式(4.37)和本章的式(41)，证明越过此“半透膜”的渗透压用式(95)表示。

11. 当肥皂泡为 $8.7\times10^{-4}M$ 十二烷基硫酸钠所稳定和膜表面上的液体静压强为660dyne/cm²时，J.Lyklema 和 K.J.Mysels 测量出此肥皂泡的平衡厚度为731Å。在此项实验中，上述厚度满足液体静压强与式(98)所表示的相邻膜面上双电层间的排斥力处于平衡这一条件。假定十二烷基硫酸根离子吸附

于空气-溶液界面上时产生很高的ψ_0值，试计算这种模型预示的泡的平衡厚度。请你对下面的陈述提出批评或辩护意见："若在皂液中加入浓度可观的不相干电解质，则刚才做出的计算不再可行，因为(a)对F_R而言，式(98)不再成立；(b)两边的空气团间的范德华吸引也促使膜变薄；(c)表面活性剂吸附分子之间的空间排斥作用增加膜的厚度。"

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题1：D.C.Grahame, *Chem.Rev.*41:441(1947).

题2：同上.

题3：L.J.Stryker and E.Matijevic, *J.Phys.Chem.*73:1484(1969).

题4：H.R.Kruyt and H.G.deJong, *Kolloid Z.*100:250(1922).

题6：J.T.Davies, *Proc.Roy.Soc.*208A:224(1951).

题7：V.D.Bezuglyi and L.A.Korshikov, *Electrokhimiya* 3:390(1967).

题8：H.R.Kruyt and M.A.Klompe, *Kolloid Beihefte* 54:484(1942).

题11：J.Lyklema and K.J.Mysels, *J.Am.Chem.Soc.*87:2539(1965).

参 考 文 献

[1] N.K.Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Dover, New York, 1968.

[2] C.A.Barlow,Jr.,"The Electrical Double Layer,"in *Physical Chemisty*, Vol.IXA(H.Eyring, D.Henderson, and W.Jost,eds.),Academic Press, New York, 1970.

[3] P.Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley-Interscience, New York, 1965.

[4] D.A.Haydon, "Electrical Double Layers and Electrokinetics,"in *Recent Progress in Surface Science*, Vol.1(J.F.Danielli, K. A. G.Parkhurst, and A.C.Riddiford, eds.), Academic Press, New York, 1964.

[5] A.L.Loeb, J.Th.G.Overbeek, and P.H.Wiersema, *The Electrical Double Layer around a Spherical Colloid Particle*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1960.

[6] J.Th.G.Overbeek, in *Colloid Science*, Vol.1(H.R.Kruyt, ed.), Else-

vier, Amsterdam, 1952.

[7] H.van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1963.

[8] E.J.W.Verwey and J.Th.G.Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.

第十章　范德华引力与絮凝作用

§10.1 引　言

本章讨论两个主题：胶体质点间的范德华引力及其主要表现形式之一——絮凝作用。

第九章指出，一分散体对絮凝之稳定性取决于所含质点的吸引势能与排斥势能之相对大小。直到现在，我们持有很片面的观点，即专门把注意力集中在质点间相互作用的静电排斥成分上。在这一章要给出全面的图象，并有可能对吸引与排斥做出定量的比较。

此项讨论分成两章进行属于教学上方便，但多少是有点人为的，至少就絮凝现象总体而论是如此。这是因为絮凝受吸引力与排斥力间的平衡支配，单从其中的一项确实是弄不明白的。稳定性的全面理论——第九和第十章的内容，称为Дерягин，Ландау，Verwey，Overbeek(DLVO)理论。就其总体言，DLVO 理论是物理化学的一项卓越成就：它成功地使许多不同的现象得到澄清与解决，并且能够解释(至少在一般概念上)许多复杂的观测结果。

本章的前半部分用于导出两个胶体质点间吸引势能的表达式。如同上章中处理排斥作用那样，对这个题目的阐述分成几个阶段，并且有几种近似表示法。我们首先来考虑一对单独原子或分子间的相互作用，然后将此项效应“按比例扩大”到胶体范围物体的相互作用上。

在推导出吸引势能表达式后，将这些表达式和第九章中的对应公式合在一起，即得到相互作用的净势能。在我们引出了描述胶体质点间净相互作用随其距离变化的函数关系式后，我们将这

些结果用于絮凝现象。对这些内容的阐述占了本章的后一半篇幅。

对这个课题的一些重要方面，或已予以简略处理，或已全部删去。相互作用质点的分散体的絮凝与流变学的关系，即属前一种处理之例子；而利用肥皂膜来研究胶体之相互作用，则是后一种处理的例子。有兴趣的读者在本章末列出的参考书中可以看到对这些专题和其他专题的更全面的论述。

§10.2 分子间相互作用与幂定律

为了了解胶体质点间引力的由来，倒回去考虑个别分子间的相互作用是必要的。宏观的相互作用——我们将这样称呼胶体间的相互作用，因为和原子尺寸相比胶体质点大得多——是个别质点的组成分子间一对对相互作用的加和。因此，我们从考察一对单独分子间的相互作用开始。

为了讨论一对单独分子间的相互作用，处理作用于分子间的力，不如和分子间势能打交道来得方便。势能显然是分子间相隔距离的函数，它随距离增大而减小。按照惯例，我们将吸引与负的势能，排斥与正的势能联系起来。这项规定使得我们可以谈论能“垒”的“高度”和能量最低点的“深度”。

这一节我们的主要兴趣在于：对于不同类型的相互作用。讨论将势能与相隔距离 x 联系起来的函数形式。对许多相互作用来说，对距离的负幂依赖关系可以描述其势能。这方面的一些例子列于表10.1中。目前可以观察到的主要一点是：对于不同类型的相互作用，对距离的负幂依赖关系中的指数相差很大。由此得出的直接后果，是这些相互作用之作用距离也很不一样。

在这一章，我们主要关心的是与距离六次方成反比关系的那些函数式。指数大于或小于 6 的那些幂定律也包括在表10.1中，主要用以强调这样一点：有许多种类型的相互作用存在，它们受

表10.1　一对单独离子和(或)分子间相互作用的部分一览表[a]

种　类	Φ	定义与限制	提出者	$\Phi \propto x^{-n}$ 中的 n 值
离子1-离子2	$\frac{(ze)_1(ze)_2}{x}$	z = 价数，e = 电子电荷(在真空中，否则分母中有 ε)。(势能符号与 z 有关)	Coulomb	1
离子1-永久偶极子2	$\frac{(ze)_1\mu_2\cos\theta}{x^2}$	μ = 偶极矩，θ = 中心连线与偶极子轴的夹角。偶极子长度比 x 小得多。(势能符号与 z 及偶极子取向有关)	Coulomb	2
永久偶极子1-永久偶极子2	$(\text{const})\frac{\mu_1\mu_2}{x^3}$	数值常数(包括符号)与取向有关。对所有取向平均，常数 = $\sqrt{2}$。平行时常数 = +2，反向平行时 = −2。	Coulomb	3
永久偶极子1-诱导偶极子2	$-\frac{(\alpha_{0,1}\mu_2^2+\alpha_{0,2}\mu_1^2)}{x^6}$	α_0 = 极化率(势能总是负的)	Debye	6

（续表）

种　　类	Φ	定义与限制	提出者	$\Phi\propto x^{-n}$ 中的 n 值
永久偶极子 1-永久偶极子 2	$-\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{kTx^6}$	偶极子自由转动（势能总是负的）	Keesom	6
诱导偶极子 1-诱导偶极子 2	$-\frac{3}{2}\frac{h}{x^6}\frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1+\nu_2}\alpha_{0,1}\alpha_{0,2}$	ν = 电子的特征振动频率（势能总是负的）	London	6
诱导偶极子 1-诱导偶极子 2（延迟）	$-\frac{23}{8\pi^2}hc\frac{\alpha_{0,1}\alpha_{0,2}}{x^7}$	h = 普朗克常数，c = 光速。适用于 $x>c/\nu$。（势能总是负的）	Casimmir 与 Polder	7
排斥	$+\frac{\xi}{x^{12}}$	指数在范围9—15内，采用12数学上方便。（势能总是负的）		12

[a] 描述相互作用之势能与距离间关系的函数式连同其相应的比例常数一起列出。

不同的关系式支配。表中列出的这些相互作用并不完全，例如，四极子、八极子等等的相互作用以及磁矩引起的相互作用也可以包括进去。然而，这些相互作用都不如列出的那些相互作用重要。现在让我们更加详尽地考察一下表10.1。

表10.1中，前三项包括库仑定律和由此直接得出的两项结果。为此，把恒定的偶极子看成是一对电荷，并且把所有的相互作用按对相加。关于这些结果，要紧的是注意符号可正可负(对应于排斥或者吸引),这取决于离子的电荷号或偶极子的取向，或与二者全都有关。

与此相反，牵涉到六次方反比律的那些结果总是负值。也就是说，吸引总是由下面这些类型的相互作用引起的：

1. 永久偶极子-诱导偶极子相互作用(Debye 公式)。
2. 永久偶极子-永久偶极子相互作用(Keesom 公式)。
3. 诱导偶极子-诱导偶极子相互作用(London 公式)。

七次方反比律是诱导偶极子-诱导偶极子相互作用的一种特殊情况，它适用于大距离的情形。这一组吸引性质的相互作用总起来称为范德华引力。下一节中，我们将更加详尽地讨论表10.1中列出的这些范德华引力的由来和意义。这一节我们考虑的只是幂定律中的指数。

表10.1中的最后一项是所列出的各项中意义最不明确的。不过，这对我们几乎无关紧要，因为我们的兴趣是在吸引上面，而最后那一项总是表示排斥。读者可能还记得，所谓的硬球分子模型，就是当两球心接近的最短距离等于球的直径时，出现排斥势能并且垂直地上升。比较实际的势能函数则具有有限的、然而是陡峭的斜率。指数在9—15范围内的负幂律满足这项要求。为了数学上方便，常常假定分子间排斥与距离十二次方成反比关系。

总之，范德华引力与质点间排斥合并后的效应可以用下式表示：

$$\Phi = \xi x^{-12} - \beta x^{-6} \tag{1}$$

其中常数 β 用来代表 Debye，Keesom 和 London 诸公式中的各个常数。由于式(1)右方两项表示相反的趋向，故总势能函数显示出极小值，极小值的坐标代表平衡位置。将式(1)对 x 微分并使微分结果等于零，即可求出极小值的坐标值。对此不难求出其值为：

$$x_m = \left(\frac{2\xi}{\beta}\right)^{1/6} \tag{2}$$

和

$$\Phi_m = -\frac{\beta}{2}x_m^{-6} = -\xi x_m^{-12} \tag{3}$$

式中下标提醒我们，这些皆是最低点(平衡)处的数值。

式(3)可以用来消去式(1)中的 β 和 ξ 而得到

$$\Phi = -\Phi_m\left[\left(\frac{x}{x_m}\right)^{-12} - 2\left(\frac{x}{x_m}\right)^{-6}\right] \tag{4}$$

式(1)与式(4)或6—12 幂律的其他一些形式常常叫作 Lennard-Jones 势能。Lennard-Jones 势能中的常数数值可以从对凝聚相压缩系数、气体维利系数的研究获得，也可以用其他方法得到。在 Moelwyn-Hughes 写的书[4]中，可以找到这些方法和分子间作用能的其他表达式的提要。

图10.1是甲烷的 Lennard-Jones 函数的作图结果。甲烷的 $\xi = 6.2\times10^{-103}$erg cm^{12}，$\beta = 2.3\times10^{-58}$erg cm^{6}($x_m = 42$ Å 和 $\Phi_m = 2.1\times10^{-14}$erg)。这个图中的曲线可以和图6.14中定性表示此同一效应的曲线相比较。

这类曲线在物理化学中多处出现，重要的是要认识到它们是两种贡献，即作用范围很短的排斥与作用范围较长之吸引的合成结果。和我们有关系的主要是吸引，所以下一步我们将着手考察这些六次方反比律吸引的由来。

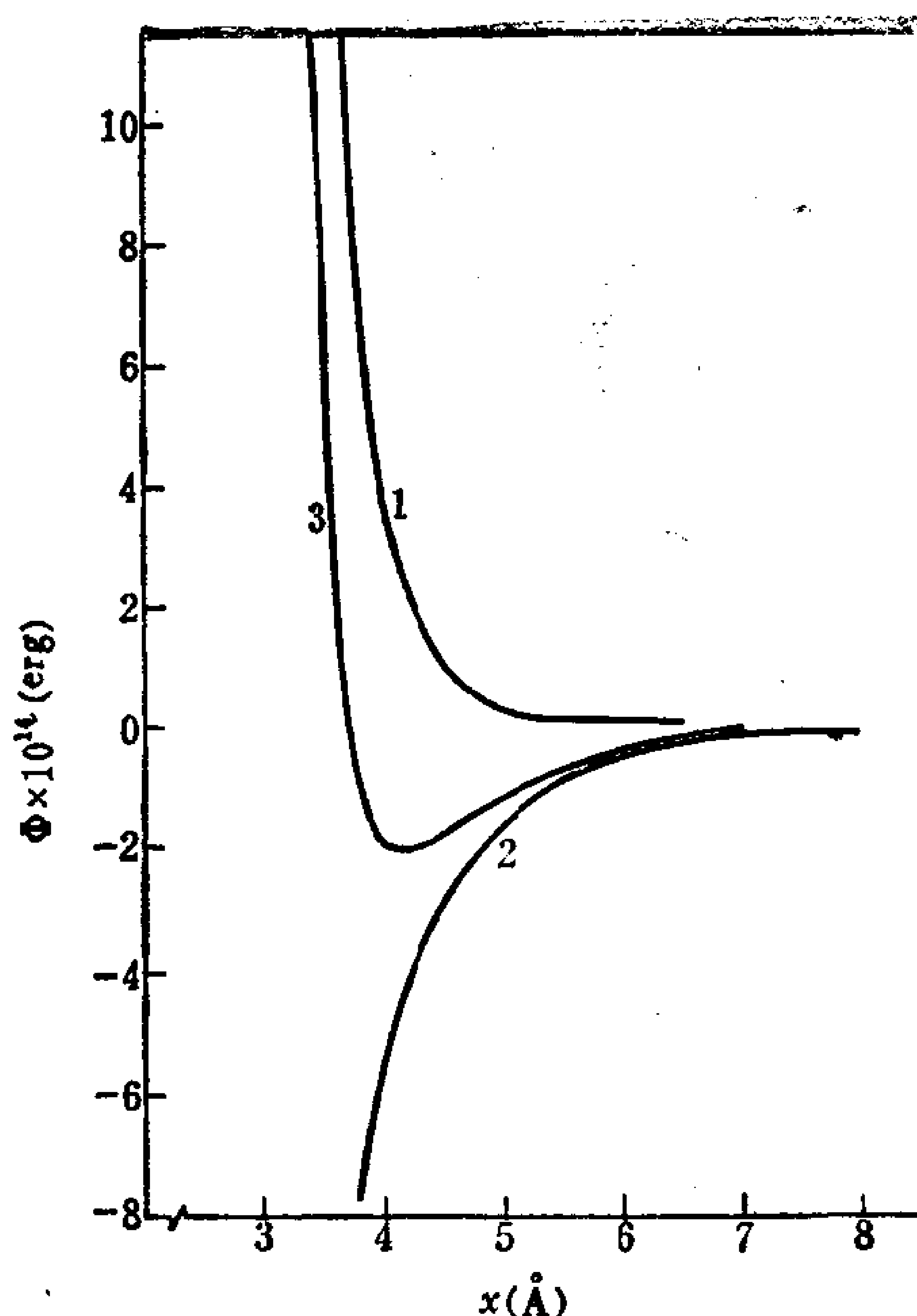


图10.1 两个甲烷分子的势能与相隔距离的关系曲线
曲线1—与十二次方反比律相应的排斥势能；曲线2—与六次方反比律相应的吸引势能；曲线3—曲线1和2的合成结果。

§10.3 范德华引力的分子起因

在表10.1中我们看到：所有取向无序的偶极子-偶极子相互作用遵守六次方反比律，只有所谓的延迟范德华吸引作用随距离的七次方反比地变化。我们将在§10.7中讨论延迟范德华引力。这一节中，我们将扼要考察描述分子间吸引作用的三个不同的六次方反比律的物理基础。因篇幅有限，我们不能详细推导 Debye，Keesom 和 London 诸表达式。在许多物理化学教科书中，例如 Moelwyn-Hughes 的书[4]中可以找到更为完整的推导。但是，我们介绍的简略讨论足以说明这些吸引力与分子参数间的关系。

不论偶极子是永久的抑或诱导的，偶极子间相互作用是其中

一个偶极子(下标为1)产生的电场作用于第二个偶极子(下标为2)上的结果。因此讨论这些相互作用时，先要考虑的第一个因子是偶极子在距其距离x处产生的电场强度$\overline{E}$，且x比偶极子长度大得多。电场是个矢量，可以如图10.2所示那样分解成分量。沿着所考虑的点与偶极子中心的连线来计量x，并且我们定义θ是偶极子轴与此连线的夹角。电场可以分解成下面两个分量：

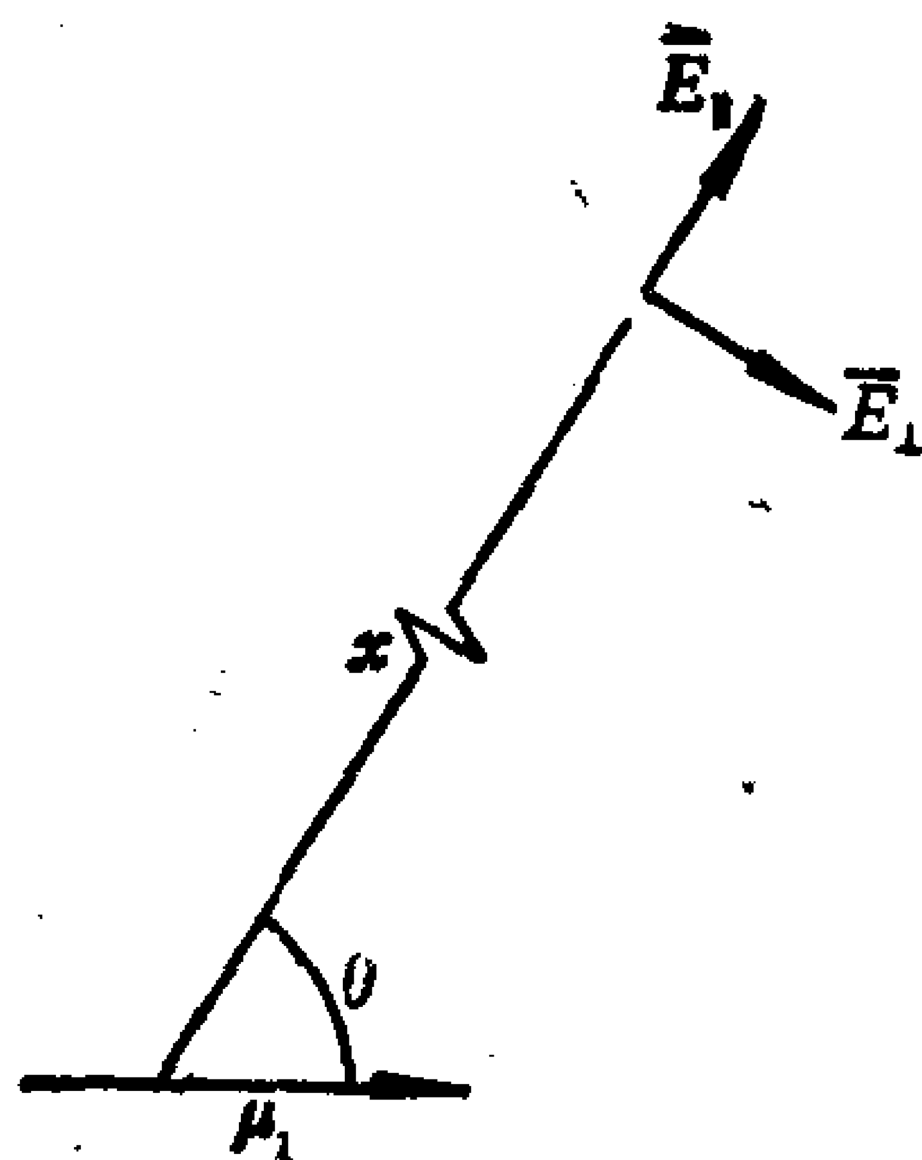


图10.2 离一偶极子距离x处的电场。电场分解成两个分量分别平行和垂直于中心连线，沿此连线方向计量x。

1. 平行于中心连线：

$$\overline{E}_{\parallel} = -2\mu_1 x^{-3}\cos\theta \quad (5)$$

2. 垂直于中心连线：

$$\overline{E}_{\perp} = -\mu_1 x^{-3}\sin\theta \quad (6)$$

总的场强是式(5)与(6)各自平方之和的方根，或

$$\begin{aligned}\overline{E} &= \mu_1 x^{-3}(\sin^2\theta + 4\cos^2\theta)^{1/2} \\ &= \mu_1 x^{-3}(1 + 3\cos^2\theta)^{1/2}\end{aligned} \quad (7)$$

现在我们来考虑这样一个电场对自身并非永久偶极子的质点产生的效应。电场在第二个分子中诱导产生一偶极子，诱导偶极矩μ_2的大小正比于场强，其比例常数是第二个分子的极化率α_2：

$$\mu_2 = \alpha_2 \overline{E} \quad (8)$$

这个电场引起的第二个偶极子的势能用$-\mu_2\overline{E}$或$-\alpha_2\overline{E}^2$表示，但还必须加上诱导产生此偶极子所需之能量$\frac{1}{2}\alpha_2\overline{E}^2$，因为第二个偶极子不是永久偶极子。所以，第二个偶极子之总势能Φ是

$$\Phi_2 = -\frac{1}{2}\alpha_2\overline{E}^2 \quad (9)$$

将式(7)代入此表达式中，并对所有取向平均，得到

$$\Phi_2 = -\alpha_2\mu_1^2 x^{-6} \tag{10}$$

第二个偶极子以相似方式作用于原先的偶极子上，给出对相互作用能的第二项贡献，它和式(10)相同，只是交换了下标。吸引作用的总势能是这两个贡献项之和：

$$\Phi_D = -(\alpha_2\mu_1^2 + \alpha_1\mu_2^2)x^{-6} \tag{11}$$

此即表10.1中的Debye公式，它描述一永久偶极子与一诱导偶极子间的吸引作用。

若这一论证用于两个永久偶极子，则极化率可看作是两项贡献之和：其中一项 α_0 与永久偶极子之存在无关；第二项是在电场中分子转动的平均效应。物质之摩尔极化度 P 表示为：

$$P = \frac{4}{3}\pi N_A\left(\alpha_0 + \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}\right) \tag{12}$$

因此，括号中的第二项表示分子定向对极化率的贡献平均值。对两个永久偶极子的相互作用来说，括号中的第二项用来替代式(11)中的 α，得到

$$\Phi_K = -\frac{2}{3}\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{kT}x^{-6} \tag{13}$$

此即表10.1中的Keesom公式，它适用于两个永久偶极子的相互作用。

最后，我们把注意力转向范德华引力的第三种成分上，即一对诱导偶极子间的London力或色散力。应予以注意的是：要使前面两种引力源生效，至少需要有一个永久偶极子。色散成分则无此项限制。因此，在所有物质的分子间色散力总是存在的，而不论其有无永久偶极子。这些和我们在第六章讨论表面张力的色散成分时考虑的是相同的力。

一对诱导偶极子间吸引作用的London公式是一项量子力学结果，它代表对一对质点间"结合"起作用的诸贡献项中的一

项。和其他量子力学结果一样，此作用能之出现是Schrödinger方程的解的一部分。我们将省掉对此情况的严格分析，而只考虑其物理模型和最后的结果。

图10.3表示我们想要研究的情况。它代表两个偶极子，其长度 l_i 与两偶极子中心间距离相比可略去不计。偶极子是靠两质点中电子的对称振动而形成的。按照表10.1，这样排列的两个偶极子之势能是 $\pm 2\mu^2 x^{-3}$ 或者 $\pm 2(el_1)(el_2)x^{-3}$，因为 $\mu_i = el_i$。此外，每个振动着的偶极子可以看作是简谐振子，其势能为

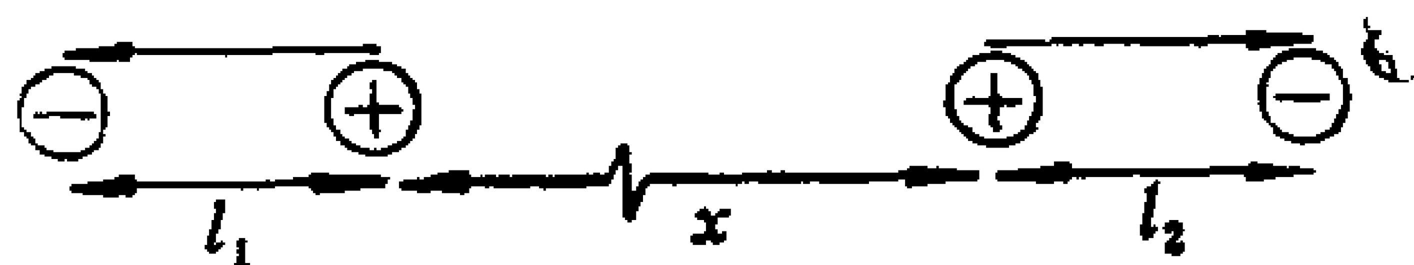


图10.3 两偶极子的直线排列可用于确定Schrödinger方程中London相互作用(能项)的势能。

$$\Phi = \frac{1}{2}kl_i^2 \tag{14}$$

其中

$$k = \frac{e^2}{a_0} \tag{15}$$

将这些不同的能量成分合在一起，得出下列表达式，用以表示这一体系的势能：

$$\Phi_T = \frac{1}{2}k_1 l_1^2 \pm 2(el_1)(el_2)x^{-3} + \frac{1}{2}k_2 l_2^2 \tag{16}$$

将此净势能函数代入一维的Schrödinger方程并进行适当的数学运算，可求出容许能级 E 为

$$E = \left(n_i + \frac{1}{2}\right)h\nu_i + \left(n_j + \frac{1}{2}\right)h\nu_j \tag{17}$$

其中

$$\nu_i = \nu\left(1 - \frac{2a_0}{x^3}\right)^{1/2} \tag{18}$$

和

$$\nu_j=\nu\left(1+\frac{2\alpha_0}{x^3}\right)^{1/2} \tag{19}$$

并且这些 n 项是整数。注意：式（17）中诸项和频率为ν_i及ν_j的量子化简谐振子的能量在形式上相同。此外我们看到，当 $x\to\infty$ 时ν_i与ν_j趋近于ν。因此，ν 也就是电子彼此独立振动时体系的振动频率。

在 $n_i=n_j=0$ 的情况下两个成对的振子能量最低，这时式（17）变成

$$E=\frac{1}{2}h(\nu_i+\nu_j) \tag{20}$$

另一方面，处于基态的两个独立振子之能量可表示为

$$E=2\left(\frac{1}{2}h\nu\right) \tag{21}$$

式(20)与(21)的相差值表示相互作用对势能之贡献：

$$\Phi_{\mathrm{L}}=\frac{1}{2}h[(\nu_i+\nu_j)-2\nu] \tag{22}$$

此即两个诱导偶极子间吸引势能的一种写法。

若将式(18)和(19)给出的ν_i与ν_j的表达式代入式(22)中，得到下面的结果：

$$\Phi_{\mathrm{L}}=\frac{1}{2}h\nu\left[\left(1-\frac{2\alpha_0}{x^3}\right)^{1/2}+\left(1+\frac{2\alpha_0}{x^3}\right)^{1/2}-2\right] \tag{23}$$

用二项展开式(附录 A)将这些方根展开，并且对高于二次项不予保留，则得到

$$\Phi_{\mathrm{L}}=-\frac{1}{2}h\nu\alpha_0^2x^{-6} \tag{24}$$

式(24)的几种改写形式亦很重要：

1. 当分子在三维方向上都能够振动时，式(24)中的数值常数变成3/4，不再是1/2

$$\Phi_L = -\frac{3}{4}h\nu\alpha_0^2 x^{-6} \tag{25}$$

2. 当牵涉到不同的分子时，要用到它们各自的频率和极化率，与式(24)相当的表示式是

$$\Phi_L = -\frac{3}{2}h\left(\frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1+\nu_2}\right)\alpha_{0,1}\alpha_{0,2}x^{-6} \tag{26}$$

此式即为表10.1中所示结果。注意：当原子相同时，这一结果变得和式(24)的三维形式完全一样。

3. 式(25)中$h\nu$这个量可以看作是表征体系的某种能量，有时近似地等于电离能I：

$$\Phi_L \simeq -\frac{3}{2}\left(\frac{I_1I_2}{I_1+I_2}\right)\alpha_{0,1}\alpha_{0,2}x^{-6} \tag{27}$$

4. 作为两偶极子模型的简谐振子之频率等于$(1/2\pi)\sqrt{k/m_e}$，m_e是电子质量。将式(15)表示的k值代入，对两个相同的分子得到

$$\Phi_L = -\frac{3}{8}\frac{he}{\pi}\frac{\alpha_0^{3/2}}{m_e^{1/2}}x^{-6} \tag{28}$$

因为
$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{e^2}{\alpha_0 m_e}} \tag{29}$$

式(25)至(28) 是两个分子间 London 吸引作用的常见的表示式。

在考察Debye，Keesom和London 诸公式时我们看到：(a)与距离六次方成反比关系是它们共有的特点；(b) 描述分子极化作用的分子参数即极化率与偶极矩，在这些表示式中充当比例因子。关于实验测定α_0和μ的详尽讨论，应查阅物理化学教科书。对我们来说，指出 Clausius-Mosotti 公式把物质的摩尔极化度与其介电常数ε相联系起来也就够了：

$$P = \frac{M}{\rho}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \tag{30}$$

式中，M与ρ分别是分子量和密度。

合并式(12)和(30)得出普遍性结果：

$$\frac{M}{\rho}\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4}{3}\pi N_{A}\left(\alpha_{0}+\frac{1}{3}\frac{\mu^{2}}{kT}\right) \tag{31}$$

因此研究ε对T的函数关系，经分析后可以得出α_0和μ值。对于无永久偶极矩的物质，$\mu=0$和$\varepsilon=n^2$，n是长波长下的折光指数。对于这样一个体系，式(31)变成

$$\frac{M}{\rho}\frac{n^{2}-1}{n^{2}+2}=\frac{4}{3}\pi N_{A}\alpha_{0} \tag{32}$$

使用式(32)时必须外推至波长无限大处（或零频率），以得到未受扰动的极化率，因为光的电场也能使分子发生变化。但是，做不到这种外推所引入的误差，比式(27)那样的近似处理带来的要小得多。

总之，我们可以认为任何一个分子都具有偶极矩和极化率。这意味着在任何一对分子之间，这三种类型的相互作用中的每种类型都可以起作用。当然，$\mu=0$的非极性分子中三个引力源中有两个不起作用。

如同我们已经指出的，所有分子都显示出引力的色散成分，因为所有分子都是可极化的，而这是对 London 相互作用的唯一必要条件。色散成分不仅是引力中最为普遍存在的，而且在几乎所有情形下也是最重要的。只有对高度极性的分子，例如水来说，偶极子-偶极子相互作用才大于色散成分。同样，Debye 公式描述的混合型相互作用通常是三者中最小的。

对于一对相同的分子，式(11)、(13)和(25)可以合并而得出净范德华引力势能Φ_A：

$$\Phi_{A}=-\left(2\alpha_{0,1}\mu_{1}^{2}+\frac{2}{3}\frac{\mu_{1}^{4}}{kT}+\frac{3}{4}h\nu_{1}\alpha_{0,1}^{2}\right)x^{-6}=-\beta_{11}x^{-6} \tag{33}$$

相互作用参数β_{11}定义为

$$\beta_{11}=\frac{2}{3}\frac{\mu_1^4}{kT}+2\alpha_{0,1}\mu_1^2+\frac{3}{4}h\nu_1\alpha_{0,1}^2 \tag{34}$$

式中，β 加上下标 11 是用以提醒此项结果适用于一对相同的分子。

将式 (34) 两边都除以 β_{11}，得出势能的 Debye 成分 (D)，Keesom成分(K)和London成分(L)对总吸引能的贡献分数：

$$f_D+f_K+f_L=1 \tag{35}$$

表10.2表示对各种各样分子算出的这些分数值。除了极性很高的水分子外，实际上在所有情形下 London 成分或色散成分对引力的贡献最大。对水来说，生成氢键亦是可能的，它提供额外的强相互作用，故而色散力的作用甚至比表中所示还要小。

表10.2 各种分子间范德华引力的Debye、Keesom和London诸成分的贡献百分率[a]

化合物	$\mu\times10^{18}$ (esu cm)	$\alpha\times10^{24}$ (cm^3)	$\beta\times10^{58}$ (erg cm^6)	贡献百分率 Keesom (永久-永久)	Debye (永久-诱导)	London (诱导-诱导)
CCl_4	0	10.7	4.41	0	0	100
乙醇	1.73	5.49	3.40	42.6	9.7	47.6
硫茂	0.51	9.76	3.90	0.3	1.3	98.5
叔丁醇	1.67	9.46	5.46	23.1	9.7	67.2
乙醚	1.30	9.57	4.51	10.2	7.1	82.7
苯	0	10.5	4.29	0	0	100
氯苯	1.58	13	7.57	13.3	8.6	78.1
氟苯	1.35	10.3	5.09	10.6	7.5	81.9
苯酚	1.55	11.6	6.48	14.5	8.6	76.9
苯胺	1.56	12.4	7.06	13.6	8.5	77.9
甲苯	0.43	11.8	5.16	0.1	0.9	99.0
苯甲醚	1.25	13.7	7.22	5.5	6.0	88.5
二苯胺	1.08	22.6	14.25	1.5	3.7	94.7
水	1.82	1.44	2.10	84.8	4.5	10.5

[a] 偶极矩和极化率摘自 A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*. Freeman, San Francisco, California, 1963.

在这一节中，我们考察了分子间通常称为范德华引力的三个主要成分。这三者对分子间距离具有相同的函数依赖关系，因而放在一起考虑很方便。下面这些陈述是对直到目前为止我们对这些概念的讨论的总结。

1. 合成的范德华引力的特征在于其比例因子 β，它用式(34)或者一些相似的表达式表示之。
2. 式(34)本身是个近似式，式中包含的一些分子参数对所研究的物质来说常常不知其值而无法利用。因此，这个关系式的更有用之点在于它为范德华引力的起因提供了说明，而不在用于实际计算。
3. 由于这个原因，我们将（至少暂时地）继续用 β 来表示，而不是将 β 进一步展开成极化参数。
4. 同样，我们将寻找另一种替换方法，把 β 和可量测的量联系起来。在§10.6中我们将看到 β 和表面张力色散成分间的关系。
5. 为了完成此项阐述，使得这些概念对胶体化学普遍有用，我们应该研究把这些概念应用于宏观质点。这是下一节的话题。

§10.4 宏观体间的引力

在决定气体的非理想性这一例中，各个分子间的相互作用明显地起着重要的作用。此种见解如何用于胶体大小范围的分散质点，就不太清楚了。但是，如果假设原子间相互作用具有加和性，那末推广到宏观质点并不特别困难。

我们首先来考虑组成相同和半径 R 相同的两个球形质点。如图 10.4 所示，我们将考虑两种情况。在情形(a)中，我们考虑半径 R_a 的两个球；在情形(b)中，则考虑半径 R_b 的两球。这两个半径的关系如下：

$$R_b = fR_a \tag{36}$$

其中 f 是大于 1 的一个因子。

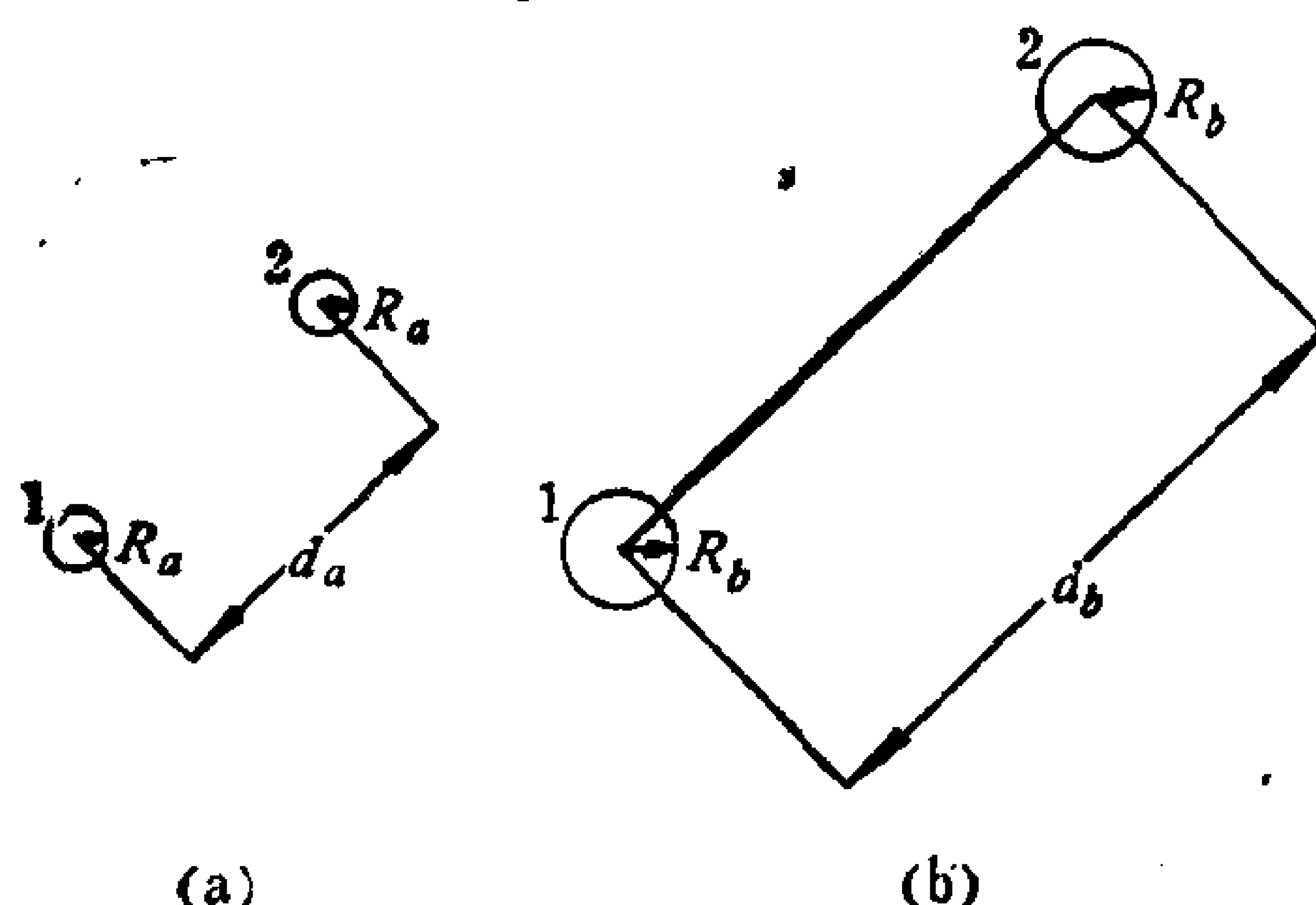


图10.4 相隔距离 d，半径 R 相等的两个球
在(b)中所有的线性尺寸（即 R 与 d）比(a)中大 f 倍，f 是常数因子。

假设球1a中每一个原子吸引球2a中的每个原子，其作用能用式(33)表示。若 $\rho N_A/M$ 是每立方厘米物质中的原子数目，那末在球1a的体积元 dV_{1a} 中有 $\rho N_A/MdV_{1a}$ 个原子，在球 2a的体积元 dV_{2a} 中有 $\rho N_A/MdV_{2a}$ 个原子。这两个体积元间按对计算的相互作用对数为 $\frac{1}{2}(\rho N_A/M)^2dV_{1a}dV_{2a}$。引入因子1/2，是因为每一对重复算了二次。这个数目乘上每对的作用能，即得出情形(a)里两个相互作用的体积元所产生的势能增量，即

$$d\Phi_a = -\frac{1}{2}\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)^2 \beta x_a^{-6} dV_{1a}dV_{2a} \tag{37}$$

加上把几何学的考虑也包括在内，对体积元以及它们间的距离可以用一组共同的变量表示，并且式(37)可以对两球之体积积分。此刻采用具体的数学替换会使结果很复杂，故我们只是简要指出其步骤如下：

$$\Phi_a = -\frac{1}{2}\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)^2 \beta \iint\limits_{1和2} \frac{dV_{1a}dV_{2a}}{x_a^6} \tag{38}$$

现在，我们转而注意图 10.4(b)。如同刚才所述，在此情形下两球大 f 倍。除此之外，两球中心间距离假设也比情形 (a)大 f 倍。我们用 d 代表球心距离，那末

$$d_b = f d_a \tag{39}$$

按照情形(a)中用的同一方法，我们可以求出情形(b)的总作用势能，它表示为

$$\Phi_b = -\frac{1}{2}\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)^2 \beta \iint_{1和2} \frac{dV_{1b}dV_{2b}}{x_b^6} \tag{40}$$

鉴于情形(b)中的线性标度比情形(a)大 f 倍，式(40)亦可写成

$$\Phi_b = -\frac{1}{2}\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)^2 \beta \iint_{1和2} \frac{(f^3 dV_{1a})(f^3 dV_{2a})}{(f x_a)^6} \tag{41}$$

注意这个式子中因子 f 完全消掉，所以

$$\Phi_a = \Phi_b \tag{42}$$

也就是说，两种情形下的吸引势能相同。就分子间相互作用推广到宏观的球体上而论，这是一项很重要的结果。它指的是：例如直径为 3 Å 相距 10 Å 的两个分子，其相互作用的能量和同一物质的直径 300 Å，相距 1000 Å 的两个球的作用能完全相同。此外，对式(41)的检查揭示，这是能量对距离的六次方成反比关系的直接结果。因此，这一结论对范德华引力所有三项成分都同样适用。正是那些使单个气体分子聚集成凝聚相的同样的力，在适当放大的倍率上作用于胶体质点之间，并引起胶体质点的絮凝。

在上一章我们看到：离开质点表面一定距离处，静电排斥势能可以具有可观的数值。现在我们发现，离质点较大距离处的范德华吸引也可以是相当显著。当两个质点由于无序运动的结果彼此相遇时，排斥与吸引二者的定量比较将决定分散体的行为。如果排斥胜过吸引，质点在碰撞后弹开，亦即分道扬镳。另一方面，若吸引大于排斥，则两个质点附着在一起，表现为单个的动力单位。

这一梗概说明是对本章余下部分讨论方向的概括。在我们能够定量地将这些概念应用于实际体系中的絮凝作用之前，我们必须明确求出式(38)与(41)中那类形式的积分。我们将只是针对两个物块具有面对面的平表面这种情况来图解说明这个方法，其情形就象我们在上章中考察排斥作用那样。对其他几何体的结果将不再推导，只是在我们导出块体的结果后予以择要总结。

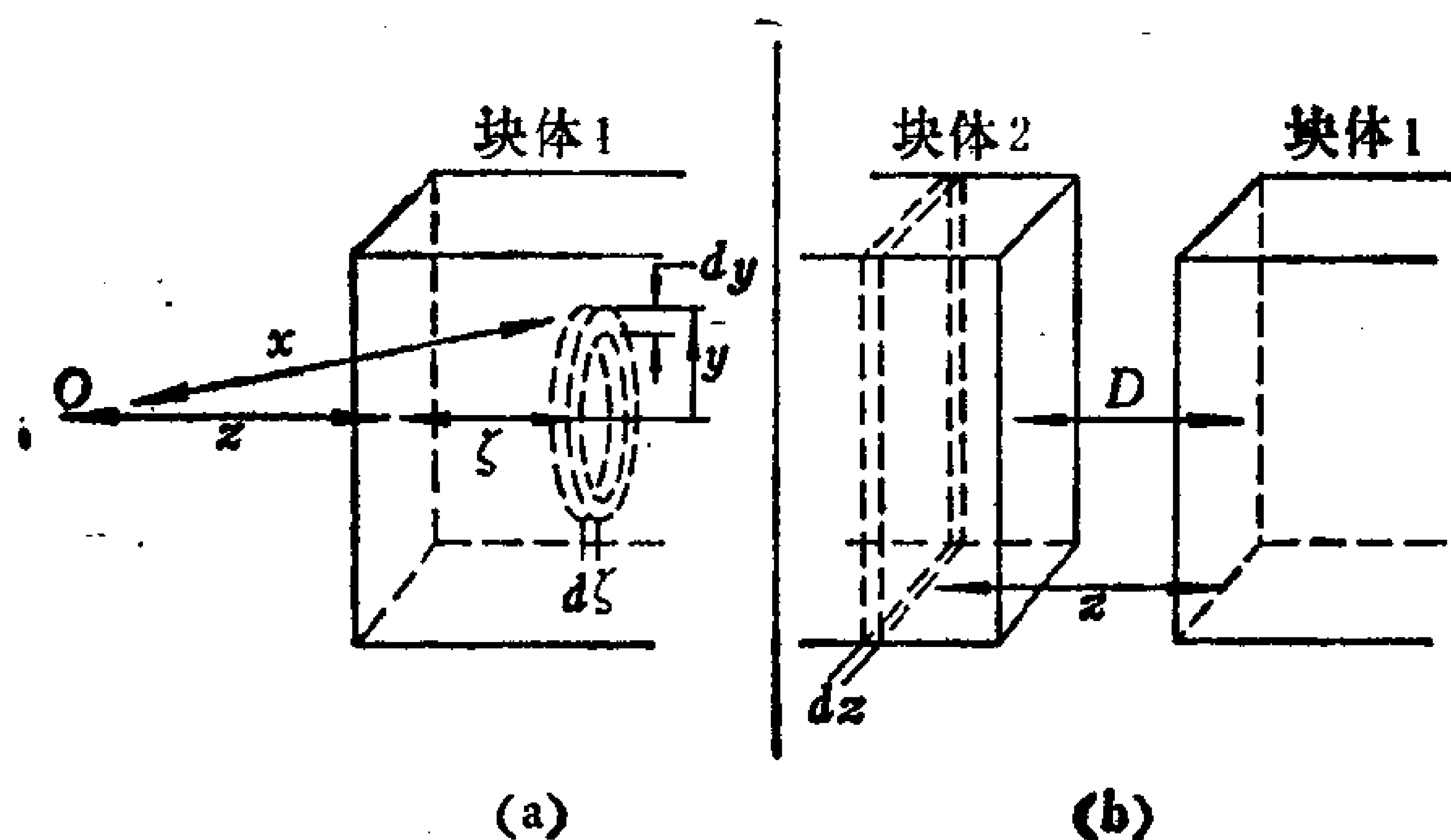


图10.5 说明相互作用的示意图
(a)分子与物块间的相互作用；(b)两物块间的相互作用。
[引自P.C.Hiemenz, *J.Chem.Educ.*, 49:164(1972).]

图 10.5(a) 表示在O点有一分子，它离同一材料构成的块样表面之垂直距离为 z。假定块体部分有一平表面，但在其他方向上是无限延伸。O点分子离开图中所示环形体积元中全体分子的距离为 x。这个环的体积用$dV=2\pi y dy d\zeta$表示。因此，离O点距离 x 处的这些分子所引起的O点分子与块体间作用能增量，可用下式表示：

$$d\Phi=-\frac{\rho N_A}{M}\beta\frac{2\pi y dy d\zeta}{x^6} \tag{43}$$

我们假定环位于从块体表面算起向里距离 ζ 处，则

$$x^2=(z+\zeta)^2+y^2 \tag{44}$$

合并式(43)和(44)，得出

$$d\Phi = -\frac{\rho N_A}{M}\beta 2\pi \frac{y\,dy\,d\zeta}{[(z+\zeta)^2+y^2]^3} \tag{45}$$

现在将式(45)对块之体积积分，亦即$0<y<\infty$和$0<\zeta<\infty$。

对y积分，得出

$$\int_0^\infty \frac{y\,dy}{[(z+\zeta)^2+y^2]^3} = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{du}{[(z+\zeta)^2+u]^3}$$

$$= -\frac{1}{2}\left\{\frac{1}{2[(z+\zeta)^2+u]^2}\right\}\Bigg|_0^\infty$$

$$= \frac{1}{4}\ \frac{1}{(z+\zeta)^4} \tag{46}$$

再对ζ积分，得出

$$\frac{1}{4}\int_0^\infty \frac{d\zeta}{(z+\zeta)^4} = -\frac{1}{4}\left[\frac{1}{3(z+\zeta)^3}\right]\Bigg|_0^\infty = \frac{1}{12z^3} \tag{47}$$

因此，式(45)对块体积分得出

$$\Phi = -\frac{\rho N_A}{M}\frac{\beta\pi}{6z^3} \tag{48}$$

现在设想O点位于第二个物块里面，如图10.5(b)所示。我们知道，在第二个物块中必有很薄的一片，它离开第一块的距离为z，此薄片中每个原子将受到第一块的吸引，其作用能用式(48)表示。如果我们在第二块中的这个位置上放上厚度为dz的一体积元，则我们知道此元中每立方厘米含有$\rho N_A/M$个分子。对应于单位面积则有$(\rho N_A/M)dz$个分子；因此，这个薄片所引起的单位面积之吸引势能增量为

$$d\Phi = -\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)^2\frac{\beta\pi}{6}z^{-3}dz \tag{49}$$

现在式(49)可以对z积分，z值范围在最近距离D与无穷大之间。此项积分结果给出尺寸无限的两块体间单位面积之吸引势

能：

$$\Phi_{A} = -\left(\frac{\rho N_{A}}{M}\right)^{2}\frac{\beta\pi}{12}D^{-2} \tag{50}$$

式中对 Φ 所加下标 A，用以强调这个能量永远是吸引的。

传统上把$(\rho N_A/M)^2\pi^2\beta$ 这群常量称为 Hamaker 常数 A，以纪念把这些概念用于宏观物体的首批研究者中的一员：

$$A = \left(\frac{\rho N_{A}\pi}{M}\right)^{2}\beta \tag{51}$$

这样变更符号之后，式(50)成为

$$\Phi_{A} = -\frac{A}{12\pi}D^{-2} \tag{52}$$

本节的这些推导表明：Hamaker 常数在描述宏观物体间范德华引力中起的作用，相当于单独分子的相互作用中常数 β 起的作用。从现在起我们在描述质点间的吸引时，将更加突出强调 A，而不是β。

在进一步讨论之前，化些时间考察一下式(52)描述的相互作用的数量大小，可能是值得的。做出下述这些规定之后，可以得到一种格外方便的形式，以估算 Φ_A的数量级：

1． 假定色散成分是引力的主要贡献项；因此

$$\beta = \frac{3}{4}h\nu\alpha^{2}$$

2． 我们知道，$\rho N_A/M$ 是每个分子之体积的倒数，并且极化率的典型值是原子体积数值的10%左右；因此

$$A \simeq \frac{3}{4}\pi^{2}h\nu(0.1)^{2}$$

3． $h\nu$ 这个量和电离势是同一数量级，典型值约是10^{-11}尔格。

综合这些结果，使得我们估算出 Hamaker 常数的数值在 10^{-13} 至 10^{-12}尔格范围内。取 A 值为10^{-12}尔格，则式(52) 指示：距离为10埃时，Φ_A约等于3尔格/厘米^2；100 埃时约为0.03 尔格/厘米^2。

当 $A=10^{-13}$尔格时，距离为10与100埃时，则 Φ_A 分别等于0.3与0.003尔格/厘米^2。可以看到，这些数值和§9.10中对类似的模型算出的排斥势能大致属于同一个数量级。应予注意的是，§9.10中的那些推导假定了表面间距离为$2d$，而现在的处理规定距离为D。也就是说，对这两节的结果进行比较时我们必须记住：

$$D(\text{见§10.4})=2d(\text{见§9.10}) \tag{53}$$

我们在§9.10中看到，排斥势能的数值对体系的电解质含量极为敏感。当分散质点相互接近时，吸引与排斥二者之中哪一个会是占支配地位的相互作用，电解质含量将起很大作用。在§10.9中我们将回过来更加详尽地考察这两种效应的相对大小。

表面相隔距离为D的两个尺寸无限的块体间的相互作用，是最易于考虑的几种可能情况之一，因而被选中做为详细推导的例子。对不同几何形状的物体亦已做了分析，其方法和我们处理块体的做法差不多是相同的。这样一些推导的结果列于表10.3中。几何体情况越复杂，Φ_A表达式变得也更复杂。不过对球来说，当间距比半径小得多时，得到的结果大为简化。这和式(9.109)表示的排斥势能表达式所适用的情况是一样的。还要注意的是：表10.3中相互作用的两平板的势能表示式当板厚度 $\delta\rightarrow\infty$ 时，还原为式(52)。对相互作用的球来说，在表中列出的结果中刚才讲到的特点也是很明显的。检查一下半径相等的球体相隔距离小的情形，对此即一目了然。注意，R 与 s_0二者可以都乘上相同的因子，而不会改变作用能的大小。

在这些结果能定量地应用于絮凝现象之前，另外还有几点必须加以讨论：

1. 在推导式(52)和表10.3中的其他结果时暗中做的假设——物质是连续的。
2. 相互作用的偶极子相隔距离大时，它们的场之间存在的位相差。
3. 中间介质对质点间相互作用的效应。

表10.3 具有表中指明的几何形状时，两质点间的吸引势能。

质　点	Φ_A	定义与限制条件
两个球	$-\frac{A}{6}\left[\frac{2R_1R_2}{s_0^2+2R_1s_0+2R_2s_0}+\frac{2R_1R_2}{s_0^2+2R_1s_0+2R_2s_0+4R_1R_2}+\ln\left(\frac{s_0^2+2R_1s_0+2R_2s_0}{s_0^2+2R_1s_0+2R_2s_0+4R_1R_2}\right)\right]$	R_1, R_2 = 半径，s_0 = 两表面的间距
半径相等的两个球	$-\frac{A}{6}\left[\frac{2R^2}{s_0^2+4Rs_0}+\frac{2R^2}{s_0^2+4Rs_0+4R^2}+\ln\left(\frac{s_0^2+4Rs_0}{s_0^2+4Rs_0+4R^2}\right)\right]$	$R_1=R_2=R$
半径相等的两个球	$-\frac{AR}{12s_0}$	$R \gg s_0$
半径不等的两个球	$-\frac{AR_1R_2}{6s_0(R_1+R_2)}$	R_1与$R_2 \gg s_0$
厚度相等的两个平板	$-\frac{A}{12\pi}\left[\frac{1}{D^2}+\frac{1}{(D+2\delta)^2}-\frac{2}{(D+\delta)^2}\right]$	δ = 平板厚度，D = 板表面间距
相同的块体	$-\frac{A}{12\pi D^2}$	$\delta \to \infty$

这些题目在下面几节中讨论。

§10.5 宏观体在小距离上的相互作用

在上一节中，我们考察了宏观体之间分子间引力的相加性。每对的作用能乘上处于相应间隔距离上的分子数目，得到的结果再积分求总和。这么做时，暗中做了这样的假设：在一相里面所有位置上物质的密度是相同的，亦即物质是连续的。只要涉及的距离大，这项假设是合理的。分子从远处是“看”不到另一个质点在分子水平上的细致结构的。然而，当质点间距离和一个单个质点中的分子间距是同一数量级时，这一点就不再正确。在后一种情形下，必须考虑到各个分子的不连续性。

如果我们在计算相间的相互作用时，想要考虑分子的具体坐标，那末就会牵连到分子的间距、堆积以及诸如此类的一些东西。按照这种路子，用完全一般的方式是无法进行下去的；但是，可以用具体模型的形式引入关于结构的假设，尽管这些模型可能不完全准确，但它们多半是对小距离的改进了的近似表示。

其中一种这样的近似处理是基于下面的模型。这一模型不再把块体物质看成是连续的，而是假设原子“布满”在与块体作用面相平行的那些平面上，如图10.6所示。如同图10.5那样，当这些布满原子的薄面呈无限堆积时，我们来考虑位于O点的一个分子和它们之间的相互作用，且每个薄片的厚度为δ，相隔距离是d。若这些薄片为无限延伸，利用式(45)和(46)并采用现在的符号，则第i个薄片与O点分子间的相互作用可表示为

$$d\Phi_i = -\frac{\rho' N_A}{M}\beta\delta\int_0^\infty \frac{2\pi y dy}{\{[z+i(d+\delta)]^2+y^2\}^3}$$

$$= -\frac{\rho' N_A}{2M}\beta\pi\delta[z+i(d+\delta)]^{-4} \qquad (54)$$

此式中，ρ'是布满原子之薄片的密度。不论考虑的是连续模型还

是薄片模型，物质的总量应该相同，故

$$\rho(d+\delta)=\rho'\delta \tag{55}$$

将此结果并入式(54)，并考虑到 $\delta\to 0$ 这一极限，则得出

$$d\Phi_i=-\frac{\rho N_A}{2M}\beta\pi d(z+id)^{-4} \tag{56}$$

将式(56)表示的增量对全体 i 值求和，即得到 O 点分子和这些薄

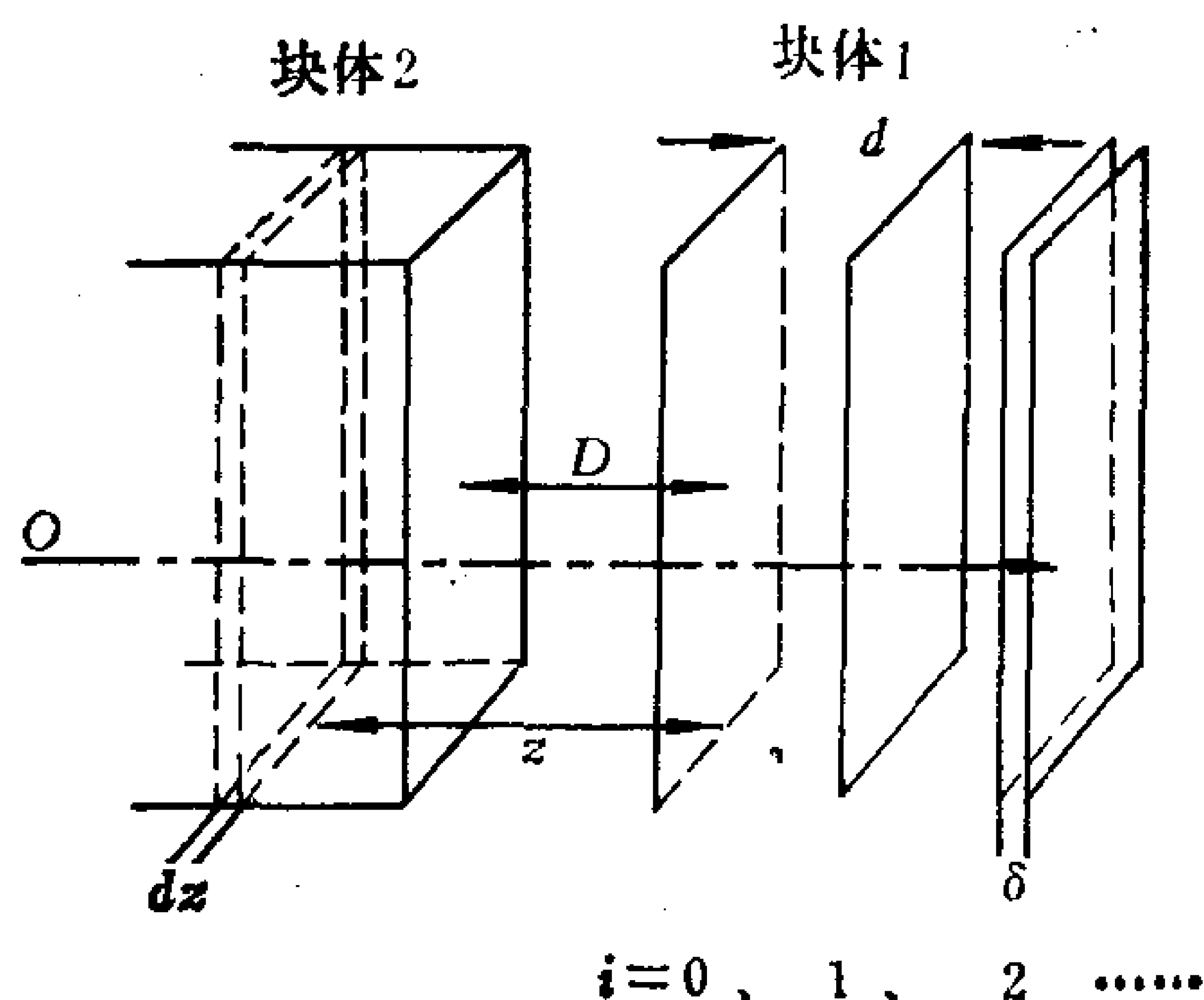


图10.6　与图10.5类似的示意说明图
不同者只是块体中的分子"布满"在厚度为δ，相隔距离为d的一些面上。

片的无限堆积间的总的相互作用：

$$\Phi_A=-\frac{\rho N_A}{2M}\beta\pi d\sum_{i=1}^{\infty}(z+id)^{-4} \tag{57}$$

大家当能回想起，我们研究这种途径的原因是对与分子尺寸相近的 z 值感兴趣。若令 $z=d$，则得到一项特别简单的结果，这时式(57)变成

$$\Phi_A=-\frac{\rho N_A\beta\pi}{2Md^3}\sum_{i=1}^{\infty}(1+i)^{-4}=-\frac{1.082\rho N_A\beta\pi}{2Md^3} \tag{58}$$

此项结果可以直接和 $z=d$ 时的式(48)相比拟，只是假设原子在二

维薄片中是连续的，而不是在三维方向上都连续。

现在设想不是一个单独的分子和这样一个块体相互作用，而是考虑结构相似但有其自己的特征间距d_j的第二个块体（下标 j）与之相互作用。对于这种扩展处理，我们用d_i表示第一个块体的间距，用D表示两个表面薄片（$i=0$与$j=0$）的间距。薄片厚度与其间隔相比仍然略去不计，照式(57)类推，总的相互作用能可以写成

$$\Phi_A = -\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)_i \left(\frac{\rho N_A}{M}\right)_j \frac{\beta_{ij}\pi}{2} d_i d_j \times$$

$$\sum_i \sum_j (D + i d_i + j d_j)^{-4} \qquad (59)$$

若假设 $d_i = d_j = D$，则这一结果大大简化，这时式(59)变成

$$\Phi_A = -1.20\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)_i \left(\frac{\rho N_A}{M}\right)_j \frac{\beta_{ij}\pi}{2D^2} \qquad (60)$$

此项结果可以和式(50)相比拟，只是在现在的结果中D等同于分子间间距，而在式(50)中是指远大得多的距离。

将只适用于小距离的式(58)与(60)和用于大距离的对应公式[即式(48)与(50)]相比较，显示出二者有相同的函数形式。但是，小距离时的数值系数来得大。所有这些结果的基础是六次方反比关系，其含义是最近的分子对的贡献最大。吸引总势能中大致有80%是来自每个块体中第一层薄片间的相互作用。因此，与连续模型[式(55)]相比，薄片中密度大可以解释这时的相互作用来得强。

就絮凝作用而论，在较大距离上的相互作用最为重要。可是这一节的结果提出另一个可供选择的方法，以求算 Hamaker 常数的数值。我们在下一节将考察这个问题。

§10.6　范德华力与表面张力

迄今在对质点间范德华引力所做的整个讨论中，我们一直含

蓄地假设所有的分子参数是可以知道的。这暗示宏观体间的引力，至少是几何形状明确的那些宏观体，可以随意地求算出来。由于若干原因，对情况的这种描述是过分乐观了，下面是其中的一些原因：

1. 永久偶极子对总的相互作用之贡献几乎总是假设为零。为了对此项贡献求值，必须对取向程度做出某种估计，而这样的数据并不是容易获得的。
2. 计算 London 引力所需要的特征频率和(或)极化率值，对许多所研究的物质来说得不到可用的数据。
3. 表面处的化学不均匀性——这在界面附近是很普通的事，对邻近一些面的组成带来不定因素。这在小距离上尤其麻烦，因为按照式(60)，这时实际的分子间距离在起作用。

根据这些考虑，能有另一条途径似乎是合乎需要的，也就是从某个观测到的量倒回去求算出此体系相互作用参数的平均值。如果我们一直在讨论的那些概念为求算这些常数提供了基础，那末这种方法即使偏离"绝对"的预示值，至少是有一定程度的内在一致性。实际的情况是：从表面张力数据可以推算出相互作用能，得到的结果和用绝对方法算出的数值比较还相当合理。

我们来考虑式(6.72)定义的和图6.13(a)示意说明的内聚功，对于了解具体做法实属方便。此图表示一个单位横截面的液柱(这里用L表示)从单个液柱被分开成为两段。目前，最好是把"单个液柱"这个初态也想象成两段液柱，但两段液柱隔开的距离是该物质正常的分子间距离。有了这种图象后，内聚功* 变成

$$W_{LL} = 2\gamma_L = \Phi_{D=\infty} - \Phi_D \tag{61}$$

现在式(60)可以用来替换 Φ_D，式(52)可以替换 Φ_∞。Φ_∞ 反正等于零，因为它是在 $D=\infty$ 处求值。经过这些替换后，我们得到

* 原文为粘附功，与式(61)内容不符——译者注。

$$2\gamma_L = 1.2\left(\frac{\rho N_A}{M}\right)_L^2 \frac{\beta_L \pi}{2} d_L^{-2} \tag{62}$$

因为这个结果适用于同一种物质，故下标是多余的，不再注上。

自式(62)显然得出，γ 与相间的远程吸引有联系。大家还记得，在第六章中[例如式(6.79)中]，曾把表面张力再分成几个成分。

因此，如果单独用表面张力的色散成分 γ^d 来代替 γ 本身，看来式(62)还能得到改进。将这种考虑和式(51)规定的 A 之定义合并在一起，我们即可写出

$$A = \frac{4\pi}{1.2}\gamma^d d^2 \tag{63}$$

记住，这个式子中的 d 是大块物质的分子间间距。

式(63)提供了除了式(34)与(51)之外的求算 Hamaker 常数的补充手段。注意，这个方法沒有解决在本节一开始时列举的任何一项困难。要末是存在着同样的缺点，要不就是用难以求值的一个参数替换另一个参数，即：

1. 仍然假设色散力居支配地位。
2. 可靠的 γ^d 值并不总是可以获得的。
3. 在界面区分子间距的细情依然是不确定的。

因此挑选一个方法求算 A，在很大程度上是由所考虑的体系能够得到的数据性质决定的。

此项讨论的主要目的，是指出表面张力的色散成分和宏观体间范德华吸引能之间的內在联系。这种联系不仅提供计算上的自由选择，而且更为重要的是把两个貌似互不相关的现象统一起来，并使我们对自己认识的正确性增强了信心。

表10.4列出一些数值实例，以说明这种统一尝试是多么成功。根据可见光波长下的折射率数据，利用了式(28)、(32)和(51)计算 Hamaker 常数值。然后利用这些数值以及第六章的 γ^d 值，按照式(63)计算出 d 值。可以看到，最后得到的 d 值在物理

表10.4 用以说明式(63)预示的 Hamaker 常数值和从式(28)、(32)和(51)求出的数值是相容一致的一些计算[a]。

化合物	M (g/mole)	ρ (g/cm³)	n	A (erg)	γ^d (erg/cm²)	d (Å)
庚 烷	100.2	0.684	1.39	1.05×10^{-13}	20.3	2.2
十二烷	170.3	0.749	1.42	9.49×10^{-14}	25.4	2.3
二十烷	282.5	0.789	1.44	2.07×10^{-13}	29.0	2.6
SiO_2(石英)	60	2.65	1.54	4.14×10^{-13}	78.0	2.2
聚苯乙烯	(104)[b]	1.05	1.59	$2.2\ \times10^{-13}$	41.0	2.3
水	18	1.00	1.33	2.43×10^{-13}	21.3	3.3

a 利用式(28)、(32)和(51)求出 A 值，然后利用 A 和第六章的 γ^d 值求出 d 值。

b 单体。

上是合理的。考虑到式(63)所根据的模型的粗糙性和计算中所做的其他一些近似化，能得到这样似是合理的 d 值是特别值得注意的。

和烃相比，在水和SiO_2的情形下，这个方法的适用性经受的考验远为严格得多。对于烃可以假定色散力是 γ 的唯一贡献项(亦即$\gamma^d=\gamma$)。石英或水的情形肯定不是这样，故对于这些物质得到的 d 值是相当令人满意的。

直接测量 Hamaker 常数极其困难，可是这一直是很多研究工作的目标。然而，或由于实验上的困难，或由于影响到观测结果的其他变量在数值上之不确定性，使得直接测定 Hamaker 常数变得很复杂。

已有人从事范德华力的直接测量，做法是实实在在测量宏观物体间的力随其距离的变化关系。当然，距离必定是非常之小，所以光学干涉方法可以用来求测间距。对力进行的测量是根据一灵敏弹簧的移动度，亦可根据电容型的测量结果。外界振动和表面粗糙不平是这些方法中困难的两个主要来源。尽管如此，已经有可能直接证实不一样的球之间引力对半径的函数依赖关系(见表10.3)，范德华力的延迟作用(见下节)，以及求出包括石英在内的几种固体的 Hamaker 常数。用这个方法已经得出石英的数值在6—7×10^{-13}尔格范围内。这和表10.4中列出的SiO_2值很接近。

研究薄的液膜也是 Hamaker 常数值数据的一个有用来源，尽管不太直接。如果设法使液膜中多余的液体能够排走，则液膜会变薄，直到在(a)膜两侧的两相之间的范德华引力和(b)膜的两个对向面的斥力之间建立平衡为止。斥力可以是象上一章中讨论的那种双电层力，也可以纯粹是位阻因素引起的，或是二者的某种结合。位阻排斥作用的机理产生如下：具有定向吸附分子的两表面接近时，其最近距离不能小于吸附分子长度的二倍。对于两边是水，有类脂物吸附于表面上的烃膜之变薄，用这种方法做了

分析。在此情形下，有效的 Hamaker常数(指被隔开的两个水块)约为5.6×10^{-14}尔格。在§10.8中我们将讨论中间介质对 这些测量结果的效应。目前，指出一点就够了，即这个测量结果和水的 Hamaker 常数约为5.1至6.3×10^{-13}尔格是一致的。考虑到所涉及的种种困难，这一结果和表10.4中水的 A值的相符程度也应该认为是合格的。

对于靠离子型表面活性剂稳定的水膜，亦已做了广泛的研究，并且由这些水膜对水的 A值作了估算。但是，我们在这里不讨论这些，因为这种讨论要预先用到我们尚未考虑过的某些内容。在 Israelachvili 与 Tabor [2]、Sonntag 与 Strenge [6] 的著作中，有兴趣的读者可找到对这一方法以及前面列举的其他方法的更为全面详尽的叙述。

总起来说，可以总结归纳出下面几点：

1. 直接的实验工作证实，宏观物体间的 London 引力确实遵循§10.4中提出的那些预言结果。
2. 和直接测定 Hamaker常数相关连的实验上存在的困难，使之在现时不能成为一个常规方法。或者是分子参数 α_0与 ν，或者是经验参数与分子参数即γ^d与 d 结合在一起，都能够用来得到 A的合理估值。
3. 表面张力的色散成分和我们就宏观体相互作用讨论的那些模型是相当合理地协调一致。事实上，如果能得到 α_0、ν 和 d 的可靠数值，用这种方法可以计算出γ^d

§10.7 大距离上的相互作用：延迟范德华力

引起分子间 London 引力的电场以光速在质点间传播。因此，如果一对分子相隔很远，则这两个位置上的振动之间出现时滞或者位相差。这种情况在许多方面和尺寸比光的波长来得大的质点对光的散射(见§5.9)很相似。在目前情况下，我们发现当间

距变得和传播着的场的波长相近时，这种时滞或延迟的重要性也在增加。

式(29)为我们提供了相互作用频率的表达式。因此，其波长表示为

$$n\lambda = \frac{c}{\nu} = 2\pi c\sqrt{\frac{\alpha_0 m_e}{e^2}} \tag{64}$$

其中 n 是折射率。n 与 α_0 是典型值时，λ 约是2000埃。和光散射的情形一样，比这个距离的二十分之一左右还小的间距可以认为是"比波长小得多"。这意味着，距离约为100埃左右时 延 迟效应开始起作用。我们对此感兴趣的原因是：在有些情形下，就在这种大小的距离上对胶体质点间的吸引与排斥进行比较。

我们不想介绍这种复杂情况的详尽分析。实质上，这牵涉到有时间依赖性的 Schrödinger 方程，而不再是得出式(22)的 那个与时间无关的 Schrödinger 方程。H.B.G.Casimir 与 D.Polder已研究过此种情况。他们发现当 $x \gg \lambda$ 时，按照修改后的 London处理，吸引势能用下式表示：

$$\Phi_A = -\frac{23}{8\pi^2}\,\frac{hc\alpha_0^2}{x^7} \tag{65}$$

此即表10.1中尚未讨论过的那一项。我们在上一节中讨论的对宏观物体间引力的直接测量揭示：当间距在10^2 至10^3埃这个范围内时，出现从六次方反比律转向七次方反比律。

在延迟作用不能忽视的距离上，我们应将 London 吸 引势能乘一校正因子 $K(a)$，它是无量纲变量 $a = 2\pi x/\lambda$ 的 函 数。在 上述10^2至10^3埃范围内，这个因子可以用下面式子近似地表示：

1． 对于 $0 < a < 3$：

$$K(a) = 1.01 - 0.14a \tag{66}$$

2． 对于$a > 3$：

$$K(a) = \frac{2.45}{a} - \frac{2.04}{a^2} \tag{67}$$

注意对于大 a 值，式(67)用于式(25)时即还原为式(65)。

式(41)用来说明大距离上球形质点间引力的延迟效应特别方便。按照式(65)就延迟作用对势能函数进行校正，那末在大距离上式(41)成为

$$\Phi_b \simeq \iint_{1和2} \frac{(f^3 dV_{1a})(f^3 dV_{2a})}{(f x_a)^7} = \frac{1}{f}\Phi_a \tag{68}$$

这个结果指出，在延迟范德华力的情况下标度因子 f 没有从式子中消失。因此，吸引势能随标度增大(亦即随 f 增大)而减小。

在后面的讨论中我们将不再考虑延迟效应。在 Israelachvili 与 Tabor [2] 和 Sonntag与Strenge [6] 的著作中有更多的细节介绍。

§ 10.8　介质对范德华引力的影响

直到现在，我们考虑了质点被真空隔开时单独分子之间或宏观体间的相互作用。前一种情况可以合理地用于气相分子上。但是，对一相在另一相中的分散体而言，必须考虑介质的效应。对此，最简易的做法是考虑图10.7中图示说明的假化学反应。编号 2 的质点(实线)代表分散相，编号 1 的质点(虚线)为溶剂。在起始状态时，每个分散质点和伴随它的溶剂质点构成一独立的动力单位。图10.7代表的过程是两个分散质点相遇而形成一偶子，并且那两个溶剂质点形成一动力上独立的偶子。

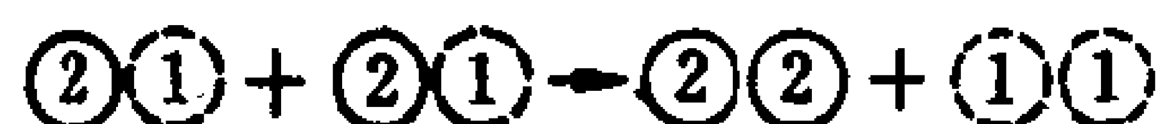


图10.7　絮凝过程看成是一个假化学反应
实线代表分散相质点，虚线代表伴随的溶剂质点。

伴随这个过程的势能变化可表示为

$$\Delta\Phi = \Phi_{11} + \Phi_{22} - 2\Phi_{12} \tag{69}$$

式中的下标用于这两类质点。式(69)中右方的每个 Φ 项对尺寸参数和距离参数的依赖方式相同，只是分子参数不同，而它完全包括在 Hamaker 常数之中。因此，$\Delta\Phi$ 遵循表10.3中与之相适合的

相互作用函数，其 Hamaker 常数值如下：

$$A_{212} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \tag{70}$$

下标212表示两个符号 2 的质点被符号 1 的介质隔开。

式(6.80)提出一项近似式，它得出一个很有用的简化结果：

$$A_{12} \simeq \sqrt{A_{11}A_{22}} \tag{71}$$

式(71)指示：不同物体间的相互作用，可以用这两种物质分别考虑时的同质相互作用之几何平均值表示。这种几何混合规则广泛用于溶液理论中，以计算异质相互作用。我们在§6.12中讨论两相间吸引作用时引用过这类平均方法，在这一章中我们将再次用之，也是为了同样的目的。

合并式(70)与(71)，得出

$$A_{212} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \tag{72}$$

此即 Hamaker 常数的有效值，用来求算处于介质中的(相似)质点间的引力。关于 A_{212} 值，从式(72)引出三个重要的一般性结论：

1. 与 A_{11} 和 A_{22} 的相对大小无关，有效 Hamaker 常数 A_{212} 永远是正的。因此，不但在真空中，而且在介质中，由于范德华力分散质点相互之间产生一个净引力。
2. 将质点置于介质中，一般减弱质点间的范德华引力。表10.4指出：对于不同物质，同质相互作用的 Hamaker 常数 A_{ii} 通常为同一个数量级。因此，有效 Hamaker 常数——按照式(72)它取决于二者之差，比其中任何一个同质相互作用的 A_{ii} 值都小。举例来说，若 A_{11} 与 A_{22} 等于 8.1×10^{-13} 和 6.4×10^{-13} 尔格，则按照式(72)，A_{212} 是 10^{-14} 尔格。我们在§10.6中看到，当 2 是水和 1 是烃时，A_{212} 约为 5.6×10^{-14} 尔格。烃层的 A_{11} 值估计在 2.3 至 3.1×10^{-13} 尔格范围内；因此，A_{22} 是在 5.1 至 6.3×10^{-13} 尔格范围内。这是水的 A 实验值，我们曾将其与表10.4中这个量的理论值做过比较。

3. 对于 $A_{11}=A_{22}$的情形，$A_{212}=0$和 $\Phi_A=0$。从范德华引力观点，这一情况相当于质点间沒有净相互作用。

由于范德华力是造成憎液胶体絮凝的原因，我们看到，连续相通过使质点间吸引能减弱而赋予分散相一定程度的稳定性。对于水是连续相的分散体，这一效应的数量大小在图10.8中有图解说明。此图指出，当质点的 A_{22}值接近于水值时，其有效Hamaker 常数 A_{212}陡然下降。利用式(63)并任意假定 $d=5$ 埃；对具有图示的这些 A_{212}值的分散质点，可以估算其相应的γ^d 值。任一物质的 γ^d 大于约50尔格/厘米²时，它在水中的有效 Hamaker 常数几乎肯定是大于10^{-13}尔格。

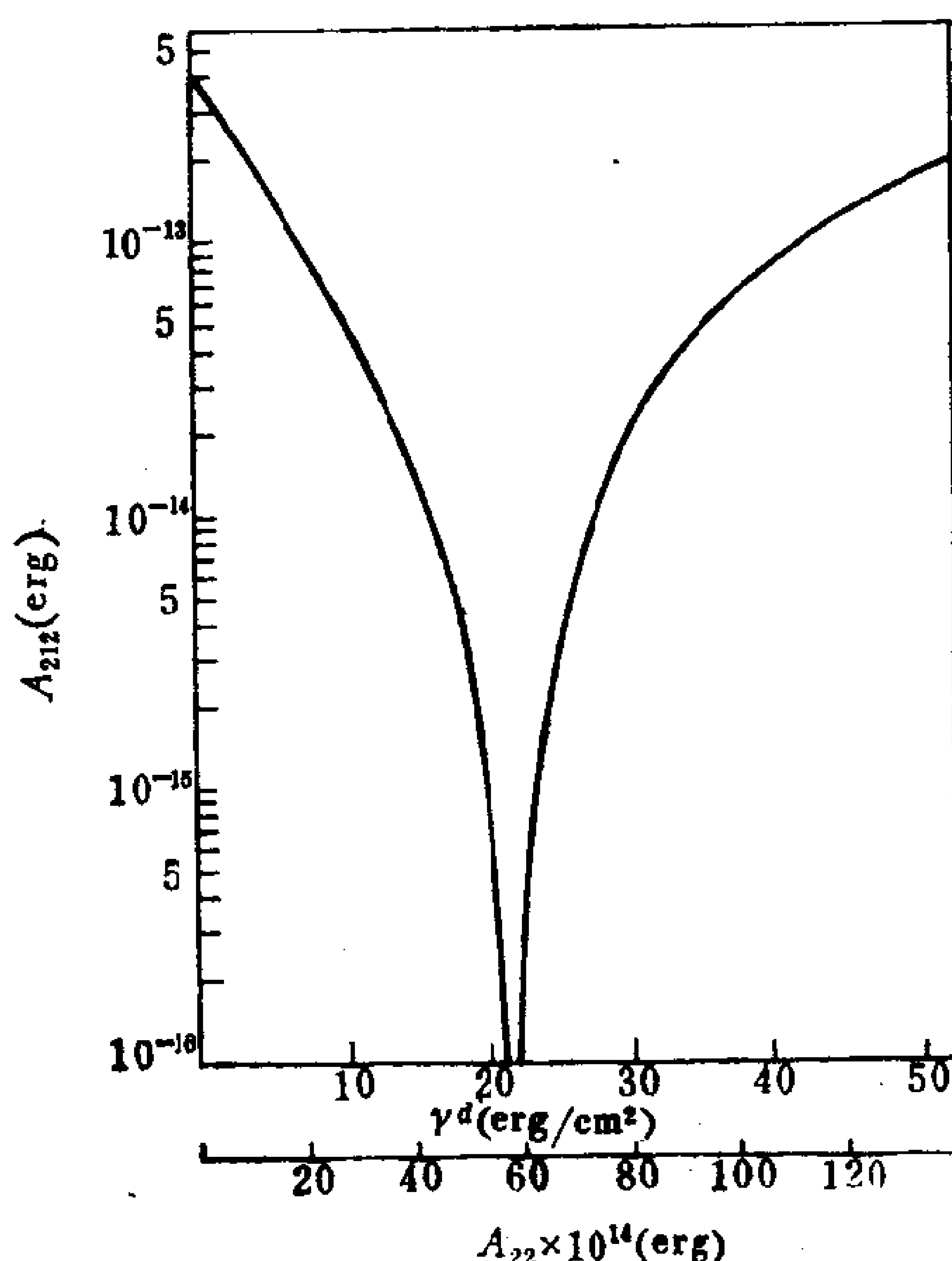


图10.8 水之$A_{11}=5.8\times10^{-13}$erg 时，A_{212}与A_{22}的关系曲线。图中还包括 $d=5$Å 时和这些 A_{22}值相当的γ^d值[按式(63)算出]。

在第九章和这一章中，我们分别讨论了胶体质点间相互作用的两个主要来源。由于二者作用相反，很显然一个胶体体系的实际行为将取决于吸引与排斥的总的结果。在下面几节中，我们将集合各种成分，以得出憎液胶体稳定性的定量理论。由此得到的理论通常称为DLVO理论，即以Б.Дерягин、Л.Д.Ландау、E.J.W.Verwey和J.Th.G.Overbeek命名。他们独立无联系地

在苏联和荷兰工作，把性质不同的成分组合在一起而建立了一个统一的图象。

§ 10.9 势能曲线与DLVO理论

对 Дерягин、Ландау、Verwey 和 Overbeek 胶体稳定性理论之探讨，最好是研究一对胶体质点的势能随其距离的变化曲线。这样我们就兜了一圈，因为这一章我们是从讨论两个原子的势能与距离间的关系开始的，而现在我们涉及的是关于一对胶体质点的同一类关系。如同我们已经看到的，这两种情况下的吸引有相同的起因，不过对距离的函数依赖关系不一样，这是对宏观质点进行积分的结果。就一对原子来说，其排斥作用起源于它们各自的电子云的重叠。对于胶体质点，其双电层的交叠则是引起排斥的原因。

对吸引与排斥势能之定量比较，要求对质点的几何形状有所规定。我们将主要考虑相互作用的块体这种情形，因为比起相互作用的球这种更为实际的情形，块体几何体的相应表达式多少要简单一些，而更为复杂的球体几何体所提供的基本了解，并未超出从相互作用的块体模型得出的结果。只是当考察改变电解质浓度引起的效应时，我们才借助于相互作用的球体模型。对相互作用之块体考察这项效应时，会出现一些我们不需涉及的假象。

块体间相互作用与球体间相互作用相比较，有一项差别是我们应予注意的。对于前者，势能表示式是指单位面积之能量，而后者则是指两球的总势能。因此，为了用同一单位对二者进行比较，必须规定块体间间隔的横截面积。

对于两个平表面块体的情形，式(9.102)指出其排斥能随距离($2d$)呈指数地变化。对于同一几何体，本章的式(52)指出吸引能与距离(D)的平方成反比变化。关于这些函数关系，下面的两项观察结果是很有用的：

1. 当$2d=D\to0$时：$\Phi_R\to$常量和$\Phi_A\to-\infty$。

2. 当$2d=D\to\infty$时：Φ_R和$\Phi_A\to0$，但Φ_R下降得更快。

由此表明，吸引在很小和很大的距离上占支配地位。在中间距离上，必须考虑这两个贡献项的细节。图10.9是排斥成分与吸引成分合成后得出的势能曲线的定性简图：

$$\Phi_{净}=\Phi_R-\Phi_A \tag{73}$$

如同画出的那样，这样一条曲线可以显示出一个极大值和两个极小值，但如果某一个成分大大超过另一个成分，则其中的有些特征可以被掩盖掉。极大值高出$\Phi=0$的高度，即为我们所称之能垒高度。较深的极小值称为主极小值，较浅的则称为次极小值。它们的深度也都是从$\Phi=0$量起。虽然吸引在大距离上占优势，也就是说，通常存在着次极小值，但它可以相当之浅，考虑到延迟作用之影响和介质对吸引产生的影响，则尤属如此。

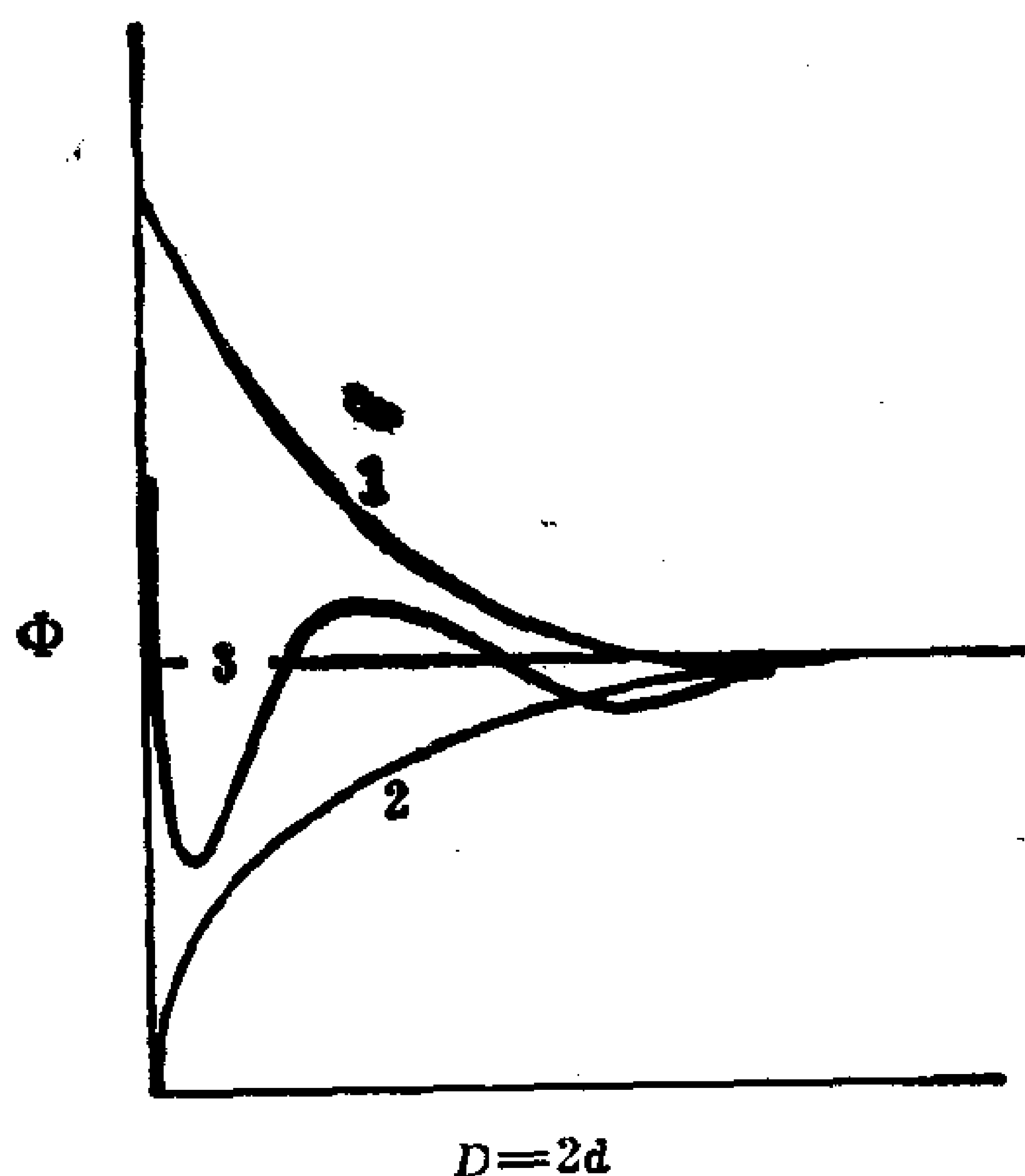


图10.9 块体间势能对距离的定性示意图
曲线1—双电层排斥势能；曲线2—范德华引力势能；曲线3—曲线1与2的合成结果。

现在让我们定性地考察一下，对于因扩散而相互接近的两个质点来说，图10.9所示的势能曲线的含义：

1. 如果不存在能垒，或者能垒高度与热能相比可略去不计，那末净吸引力会把质点拉在一起而落入主极小值位置，之后，两个质点表现为象是一单个的动力单位。这时出现絮凝作用。

2. 若势能能垒高度与热能相比相当的大，则可防止质点在主极小值处絮凝。如果次极小值的深度比热能小得多，那末质点

仅仅是扩散而分开。这样的体系对絮凝而言是稳定的。

3. 可以有这样的情况，即在次极小值处出现絮凝作用，但此种情形下的絮块的拆散比起在主极小值处因絮凝而形成的絮块，显然要容易得多。

4. 一般地说，能垒高度决定胶体是稳定、还是发生絮凝。

有了这种定性的基础知识后，我们现在可以着手做进一步的定量考察。式(9.102)与式(52)可以代入式(73)，得出两块体间的净势能与其距离D的函数关系：

$$\Phi = \frac{64 n_0 k T \gamma_0^2}{\kappa} \exp(-\kappa D) - \frac{A}{12\pi} D^{-2} \qquad (74)$$

在下面几段里将分析 Hamaker 常数、表面电势以及电解质含量对净势能曲线的影响，并且就照这个顺序分别加以考察。

1. **A的影响** 不用说，式(74)中的常数A是体系的有效 Hamaker 常数A_{212}。在这个公式的几个可变参数之中，它是我们最不能控制的，其数值由分散相和连续相的化学本性所决定。连续相中有小量溶质存在对溶剂A值引起的变化无足轻重。

   A_{212}值之变化对净势能的影响如图 10.10 所示。图中画出的每条曲线具有不同的A值，但κ值($10^7 cm^{-1}$或$0.093M$ 1-1价电解质)和ψ_0值(103mV)相同。同预料的一样，随着A值不断增大，势能能垒的高度减小而次极小值之深度增加。如果相互作用之截面积为400Å^2，则纵坐标上的单位标度相当于25℃时之kT。此即热能单位，一切相互作用都与之对比，以判断相互作用是大、还是小。因此，图10.10中所示诸曲线的次极小值深度确实很小，并且对于相互作用截面积为上述数值(400Å^2)的质点而言，只是图中最小A值的相应能垒才有显著的高度。

2. **ψ_0的影响** 双电层扩散部分最里面处的电势——可认为是ψ_0，通过由式(9.75)定义的γ_0而进入式(74)中。ψ_0值很大

时，$\gamma_0 \simeq 1$，故随着 ψ_0 的增大，受 ψ_0 值的影响也随之减弱。图10.11表示：当 κ($10^7 cm^{-1}$或0.093M 1-1价电解质)和 A(2×10^{-12}erg)恒定时，ψ_0 数值之变化对相互作用总势能的影响。可以看到，势能能垒的高度随 ψ_0 值增加而变大，考虑

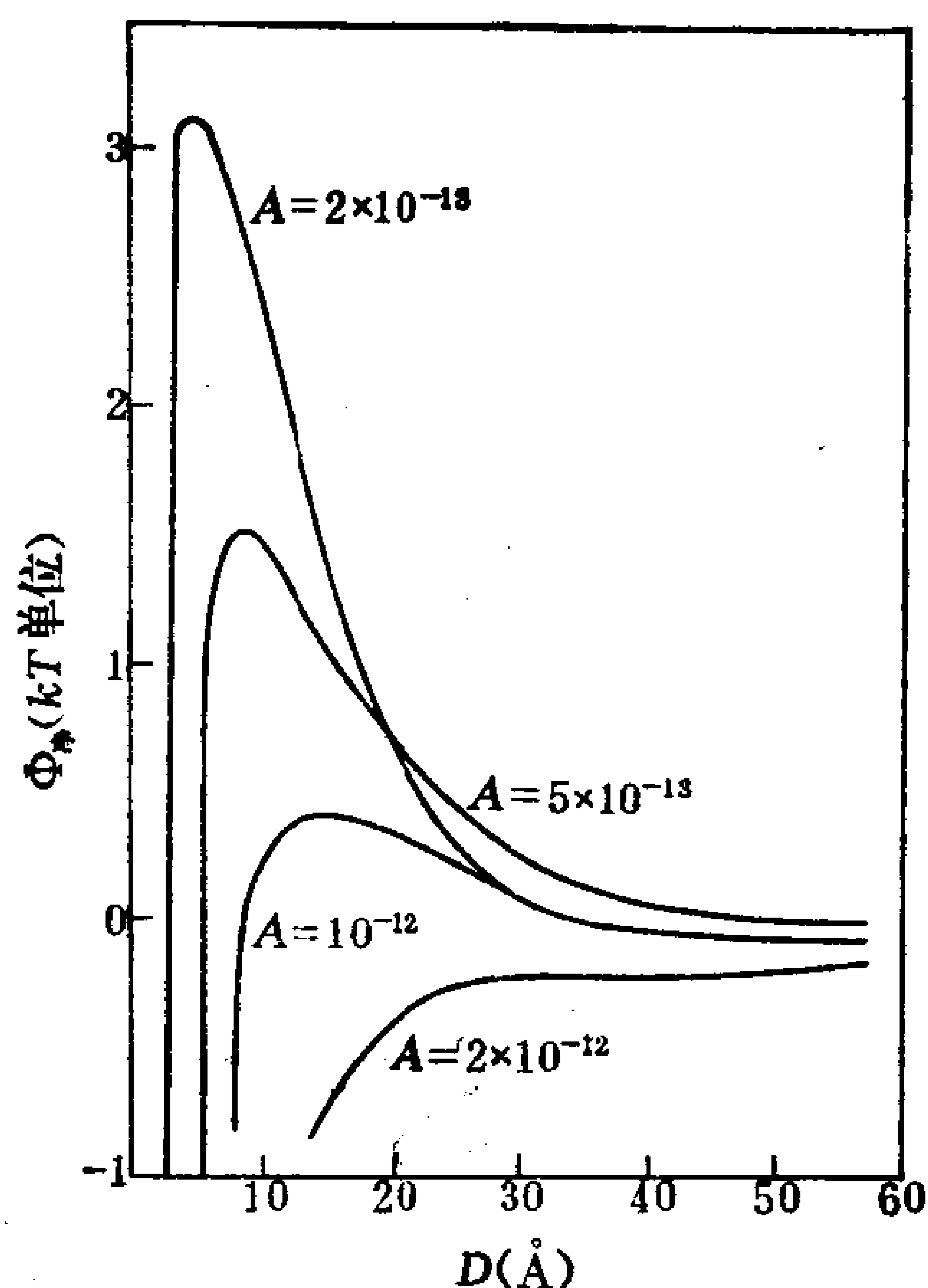


图10.10 按照式(74)，平的块体的$\phi_净$-D图

图中曲线是按不同的 A_{212} 值和固定的 κ 值($10^7 cm^{-1}$)及 ψ_0 值(103mV)画出的。纵坐标单位：相互作用面积为400Å²，25°C时 kT 的倍数。

到排斥作用随 ψ_0而增大，这是可以预料到的。有些体系的 ψ_0 可以通过改变决定电势离子的浓度而加以调节，例如 AgI 分散体即是。由于 Stern 层中的特性吸附而引起的复杂化，常常使得 ψ_0这个参数的真正数值变得不确定。正如我们在下一章中将看到的，电动现象实验可以测量出双电层里面的电势

——ζ电势，但并不完全清楚这个电势适用于双电层里面哪一个位置上。但是，实验测出的ζ电势的确规定了ψ_0的下限。

3. **电解质浓度的影响** 在影响相互作用的净势能曲线形状的各个量之中，只有κ可以根据经验加以调节，其余的量则不然。κ这个量取决于不相干电解质的浓度和价数，其依赖关系如式(9.53)所示。目前，我们只考察电解质浓度变化对总

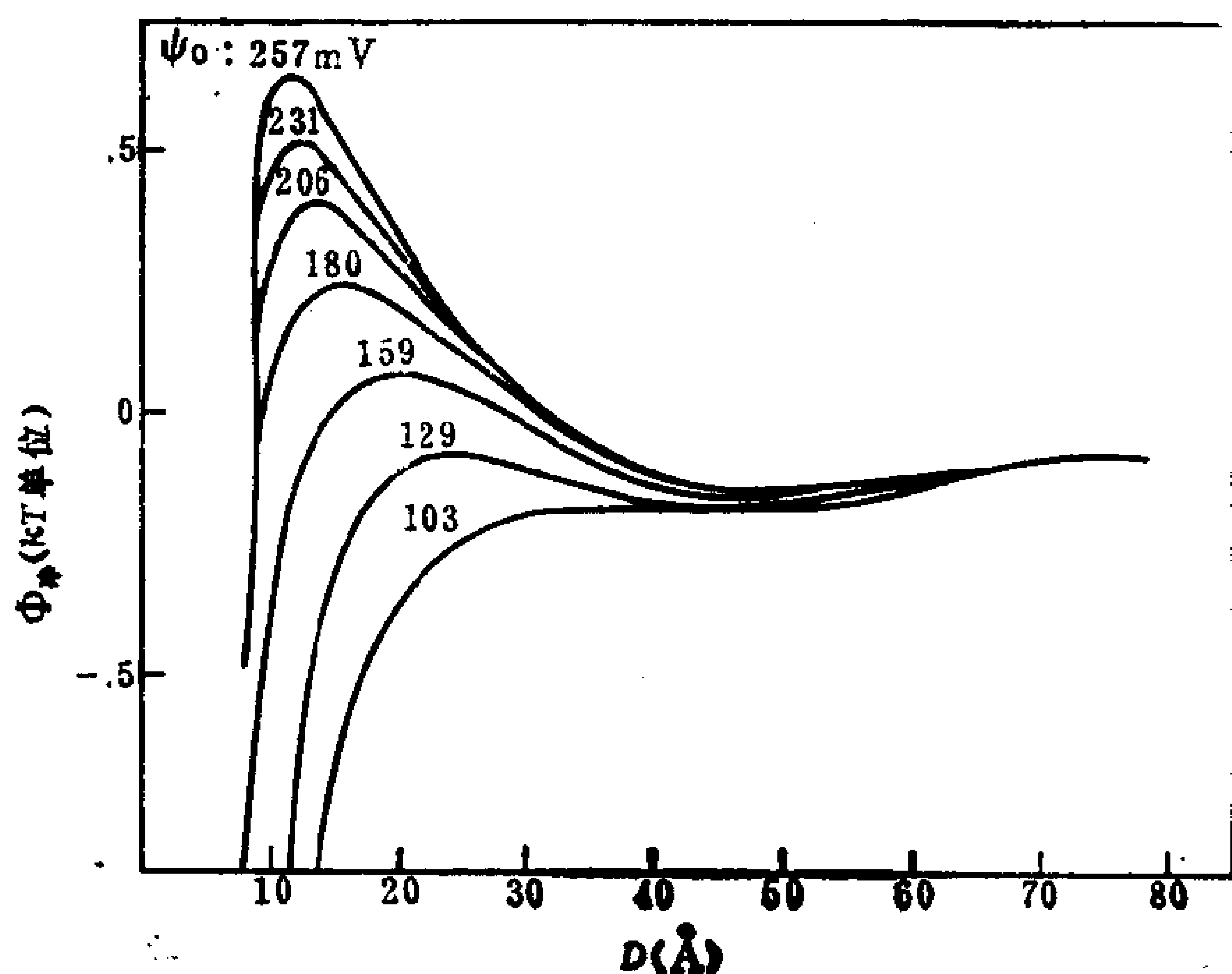


图10.11 按照式(74)，平的块体的$\phi_{净}$-D图
图中曲线是按不同的ψ_0值，恒定的κ值($10^7 cm^{-1}$)和A值($2\times10^{-12}erg$)画出的。纵坐标单位：相互作用面积为$400Å^2$，25°C时kT之倍数。

势能曲线带来的影响。我们在下一节中再来考虑电解质价数的影响。如前所述，为了考察电解质浓度对相互作用势能的影响，最好是利用较为复杂的用于相互作用球体的表达式。图10.12是这种情况下的$\Phi_{净}$作为表面距离之函数的作图结果，图中κ是个参数，它随不同曲线而异。

图10.12是针对$R=1000Å$，$A=10^{-12}erg$以及$\psi_0=25.7$ mV的球画出的。图中的纵坐标有两种单位：尔格与25℃时

kT之倍数。对于这些曲线所描述的体系而言，当1-1价电解质浓度低于约$10^{-3}M$时，存在着很可观的能垒。但浓度在10^{-3}至$10^{-2}M$之间时，能垒即告消失。因此，当1-1价不相干电解质的添加量到达这个浓度范围时，预期图中这个胶体会从稳定的分散体转为絮凝了的分散体。

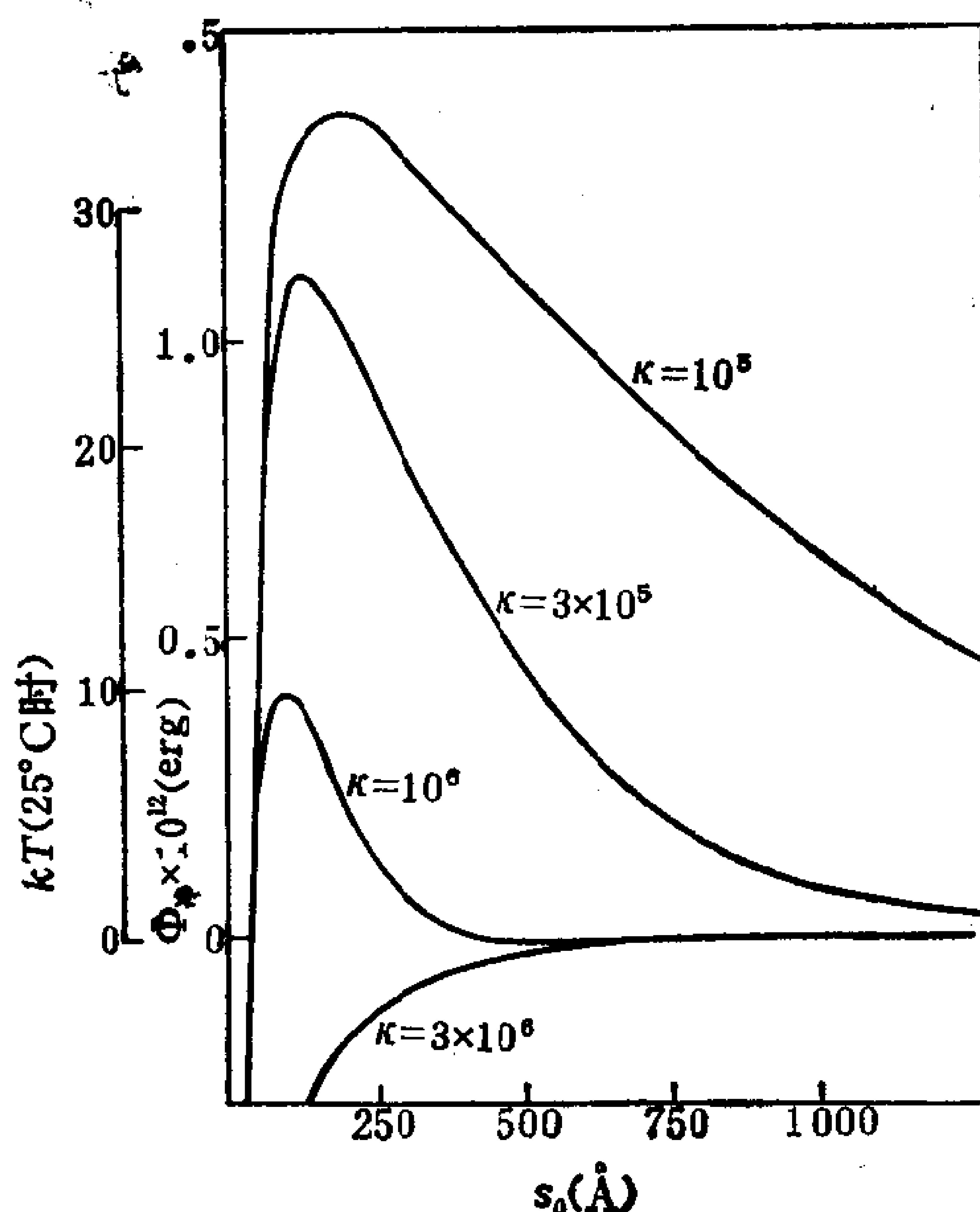


图10.12 半径相等(1000Å)的两个球的$\phi_{净}$-s_0图

s_0为表面间距离。图中曲线是按不同的κ值，恒定的A值(10^{-12}erg)和ψ_0值(25.7mV)画出的(引自 Verwey and Overbeek[7])。

加入不相干电解质能够引起憎液胶体出现絮凝，是很久以来就已知道的事。DLVO理论对此提供了定量的解释。此外大家知道：某一个盐要引起絮凝需要一定的浓度，其界限相当分明。这个浓度可以叫作临界絮凝浓度。对于DLVO理论和图10.10—10.12，分别从一般与特殊的角度，可总结出以下几点：

1. 质点表面上的电势越高，从而双电层中各处电势越高，则质点间的排斥越大。
2. 不相干电解质浓度越低，排斥力有显著下降时离表面的距离越远。
3. Hamaker 常数越大，则分子间引力越大；推广而言，宏观体间的引力也越大。

对于影响胶体稳定性的那些变量，虽然这些普遍性结论提出了一幅令人满意的图象，但它们只是从这两章的初步讨论中得出的有限收获。对此项理论做出更为明确的检验，并找到从实验观测结果求出各种参数数值的一项方法，确实是需要的。在下一节中我们将讨论临界絮凝浓度，作为对胶体稳定性理论的一个简单的定量检验。在随后几节中我们将看到，对絮凝速度的研究是对理论的更为严格的检验，并且提供了对感兴趣的参数求值的方法。

§10.10 临界絮凝浓度与 Schulze-Hardy 规则

对水基胶体能够做的最简易的检验之一，是测定使胶体絮凝所需电解质的临界浓度。我们用符号 CFC(临界絮凝浓度 critical flocculation concentration 之缩写)表示这个量。做这个实验时，将分散体加到一系列试管中，再在每个试管中加入不同比例的水和电解质溶液。这样，分散质点总的稀释度保持恒定，而每个试管中加入的盐量不同。将其混匀并等候一段时间，时间长短是任意规定的，但必须彼此一致。之后，用肉眼检查试管，查看加入的盐所引起的效应的迹象。通常在有些试管里有明显的絮凝迹象(例如析出分散相)，而其余试管里则看不出有变化。因此，使胶体不起变化的盐最高浓度和引起絮凝的盐最低浓度之间也就包括了 CFC。在这段浓度范围内可以进行第二轮系列实验，以进一步缩小 CFC 的范围。

在 CFC 处电解质的实际浓度取决于：

1. 在测定结果之前所容许经历的时间。

2. 样品的均一性，或更可能的是样品的多分散性。

3. 表面上的电势。

4. A值。

5. 离子的价数。

对任一特定体系进行系列试验时，1—4这儿条保持固定不变，故此CFC是对所加入的离子之价数效应的定量量度。表10.5总结了这种性质的一些实验结果。

表10.5中收集的结果既有带正的表面电荷的胶体，也有带负的表面电荷的胶体。关于所加电解质的作用，最早的通则之一(1900年)是一项称为Schulze-Hardy规则的结果。这个规则说：和胶体电号相反的离子之价数对胶体稳定性起主要作用。某个电解质的CFC值主要决定于反离子的价，而与和表面同电号的离子之本性无关。表10.5的圆括号中列出的数字，是标明价数的反离子的CFC值，单位为摩尔/升(mole/1)。也就是说，使带负电的As_2S_3溶胶絮凝约需$7\times10^{-4}M$的二价阳离子，而带正电的Al_2O_3溶胶絮凝则需要大约$6\times10^{-4}M$的二价阴离子。

这些临界絮凝浓度的实际数值和一系列未知参数有关，但其相对数值只取决于反离子的价数。表10.5中不带圆括号的数值，是同一组实验中以一价电解质为基准时诸CFC的相对数值。可以看到：二价离子的这些数值非常一致，对于三价与四价反离子的情形，其一致程度也是可以接受的。

现在我们来看从DLVO理论怎样理解这个结果。乍一看，象测定CFC这样任意规定的实验能得到这种一致结果，似乎是不平常的。可是，不难证明，这些结果和相互作用的平表面块体的DLVO模型所预示的数值是很接近的。从检查图10.12我们曾得出结论：$\kappa=10^6cm^{-1}$时，此体系对絮凝而言是稳定的；而$\kappa=3\times10^6cm^{-1}$时，体系将会絮凝。此外，我们是分析了能垒得出这些结论的。下一步，我们必须问的是：在讨论这些曲线时，我们用

表10.5　作用于正胶体和负胶体的1—4价离子的CFC值[a-d]

反离子价数	负胶体			正胶体		理论值
	As_2S_3	Au	AgI	Fe_2O_3	Al_2O_3	
1	(5.5×10^{-2})	(2.4×10^{-2})	(1.42×10^{-1})	(1.18×10^{-2})	(5.2×10^{-2})	
	1	1	1	1	1	1
2	(6.9×10^{-4})	(3.8×10^{-4})	(2.43×10^{-3})	(2.1×10^{-4})	(6.3×10^{-4})	
	1.3×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.56×10^{-2}
3	(9.1×10^{-5})	(6.0×10^{-6})	(6.8×10^{-5})	—	(8×10^{-5})	
	1.7×10^{-3}	0.3×10^{-3}	0.5×10^{-3}	—	1.5×10^{-3}	1.37×10^{-3}
4	(9.0×10^{-5})	(9.0×10^{-7})	(1.3×10^{-5})	—	(5.3×10^{-5})	
	17×10^{-4}	0.4×10^{-4}	1×10^{-4}	—	10×10^{-4}	2.44×10^{-4}
决定电势离子	S^{2-}	Cl^-	I^-	H^+	H^+	

a 圆括号内的数字为CFC值，其单位是 mole/1。
b 圆括号外的数字表示对同一体系，以一价电解质为基准时诸 CFC 值的相对大小。
c 理论值按式(83)算出。
d 数据引自 Overbeek [5]。

的定性判断标准怎样能够变成一个数学表示式。

一种做法是假设“能垒”高度为零时的 κ 值代表稳定胶体与非稳定胶体的分界线。在物理上，这是多少有点武断的选择，因为热运动能量足以使质点克服低的、但高度不是零的能垒。但在数学上，势能曲线的极大值为零这一假设使我们可以把稳定性的条件写成

$$\Phi_{净} = 0 \tag{75}$$

和

$$\frac{d\Phi_{净}}{dD} = 0 \tag{76}$$

将式(75)与(76)用于式(74)，则

$$\frac{64n_0kT\gamma_0^2}{\kappa}\exp(-\kappa D_m) = \frac{A}{12\pi}D_m^{-2} \tag{77}$$

和

$$64n_0kT\gamma_0^2\exp(-\kappa D_m) = \frac{A}{6\pi}D_m^{-3} \tag{78}$$

式中，下标 m 提醒我们它是指极大值而言。从这两个式子不难看出，按照这个模型

$$\kappa D_m = 2 \tag{79}$$

是判断稳定性的标准。此式亦可用双电层的“厚度”表示而写成

$$D_m = 2\kappa^{-1} \tag{80}$$

我们再一次看到，这一重要距离是用 κ^{-1} 来量度的。

我们设法要得到的是 CFC 值对电解质的价的依赖关系，而不是 CFC 的绝对值。所以从这一点出发，仅仅保留包含有浓度($n_0 \propto M$*) 或者价(z)的那些因子也就够了。将式(79)代入(78)，得

$$n_0 \propto \kappa^3 \tag{81}$$

写出这一结果时略去了 γ_0 对 z 的依赖性，考虑到这里所涉

* 此处 M 指电解质的摩尔浓度，而不是分子量——译者注。

及的近似程度(回想下 $\gamma_0 \simeq 1$)，这种做法是完全合理的。根据 κ 的定义[式(9.53)]，我们得到

$$n_0 \propto z^3 n_0^{3/2} \tag{82}$$

或

$$M \propto z^{-6} \tag{83}$$

此即我们所要的结果。根据式(83)，CFC 值和溶液中离子的价的六次方成反比变化。表10.5中标有“理论值”的那一列数字遵守 z^{-6} 的级数关系，即 $1, 2^{-6}, 3^{-6}, 4^{-6}$。可以看到，实际的 CFC 值和这些预示值的一致程度是相当合理的。

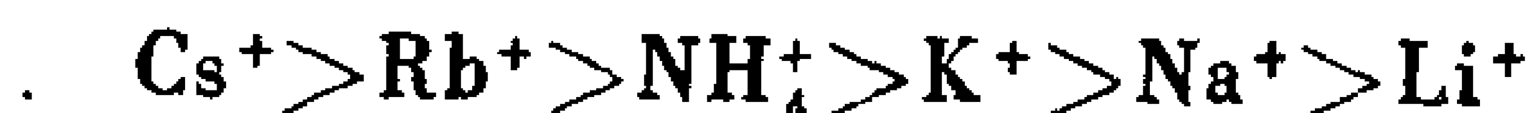
虽然对 DLVO 理论的这种检验本身引入了一些附加的近似性，但它把实验的和理论的观点切实可行地统一在一起。通过用不相干电解质的浓度和价来表示，容易测出稳定性的临界点。理论模型则通过势能图来描述一对质点间的相互作用。这两种途径的协调一致构成很重要的一步，以帮助自絮凝的研究获得更为定量的了解。这放在有关絮凝动力学的下面几节中讨论。但首先，关于临界絮凝浓度还剩下几点应加以说明。

在第九章讨论双电层的构造时，我们曾含蓄地预先提出，与壁上电荷符号相反的离子在双电层中起支配作用，此即 Schulze-Hardy 规则的主要观测结果。这也反映在 Gouy-Chapman 理论的数学形式[如式(9.62)]中；在此式中，采用 Boltzmann 因子来描述双电层中离子与体相溶液相比的相对浓度。对于和表面（带正电)同电号的那些离子，Boltzmann 因子中的指数为负。这反映壁对这些离子有库仑排斥作用。因此，与表面同电号的离子在双电层中的浓度比体相溶液中低。对于电号相反的离子，正负号则倒过来；因此，在双电层中这些离子的浓度来得高。可以证明，上述这些考虑的结果实质上相当于在 $2\kappa^{-1}$ 厚的区域中把与壁同电号的离子全部腾空，至少对高 ψ_0 值是如此。因此，从刚才介绍的絮凝模型的观点来看，发生絮凝作用的临界分离时，基本上只是反离子对扩散双电层起作用。

在很多情形下，表10.5中列出的 CFC 值是一些同价化合物的平均值。采用平均值来比较 CFC 值是合理的，因为一个电解质的 CFC 主要是由价决定的。

然而，细查这些数据揭示：在不同的离子间存在着二级差别。例如，使 As_2S_3 溶胶絮凝需要的 Li^+ 浓度为 $0.058M$，Na^+ 浓度为 $0.051M$；使 AgI 溶胶絮凝需要的 Li^+ 和 Na^+ 浓度分别为 $0.165M$ 和 $0.140M$。尽管这两组数值都合格地接近于平均值(平均值包括许多其他化合物)，但同样很明显，引起絮凝的 Li^+ 的有效性始终比 Na^+ 稍低一些。更为完整的絮凝效率的变化顺序，则如下所示：

1. 对一价阳离子：



$$Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

2. 对一价阴离子：



$$F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^- > I^- > SCN^-$$

这些顺序可以和 § 9.8 中介绍的吸附能力顺序相比较。这两种序列之间基本上是对应一致的，这提示这里所说的二级效应是 Stern 层中的特性吸附的结果，而不是双电层扩散部分引起的纯静电效应。正如可以预料的那样，和真正的不相干电解质相比，两亲离子表现出数值完全不同的 CFC 值。两亲离子的吸附特性胜过其作为电解质所起的作用。

§ 10.11 絮凝的动力学

对普通的化学反应的速度，常常用所谓反应坐标系上的能线图描述之。如此表示时，始态和终态被一个和反应中间物或过渡状态有关连的能垒所隔开。这样一个反应的活化能，可看作是最高点能量与始态能量之差。在 § 10.9中讨论过的那类势能曲线，是与之相当的絮凝过程能线图。始态或分散状态对应于很大的 D 值，这时 $\Phi = 0$，因此，这种相似性使人想到势垒的高度可以认

为相当于絮凝的活化能。

对于普通的反应，活化能是由反应物的本性规定的，并且研究温度变化对反应速度的影响可以测量出活化能。在前面的讨论中我们曾暗示：一胶体质点克服势垒的能力依赖于它的热能，所以一眼就可看出，在这一点上这种相似性也是成立的。但是再稍加思考使人想到，通过加入电解质来改变势垒的高度，可以更有效地研究絮凝的“活化能”。鉴于活化能的工作定义是和温度的变化相联系的，从而我们离开了传统的动力学。尽管如此，研究絮凝速度可以为测量势垒提供一项方法，而这种认识是个很重要的见解。在这一节中，我们先考虑絮凝速度的原理，下一节我们再将这些概念用于 DLVO 理论。

我们首先来考虑一群大小均一的球形质点，其运动完全由布朗运动所支配。我们假定这些球完全沒有相互作用，只是当接触时它们附着在一起形成一偶子。尽管这属于高度过于简化的图象，但却提供了一个模型，从它出发在随后展开的各个阶段上可以引出更为实际的模型。图10.13是对形成一偶子的示意说明。

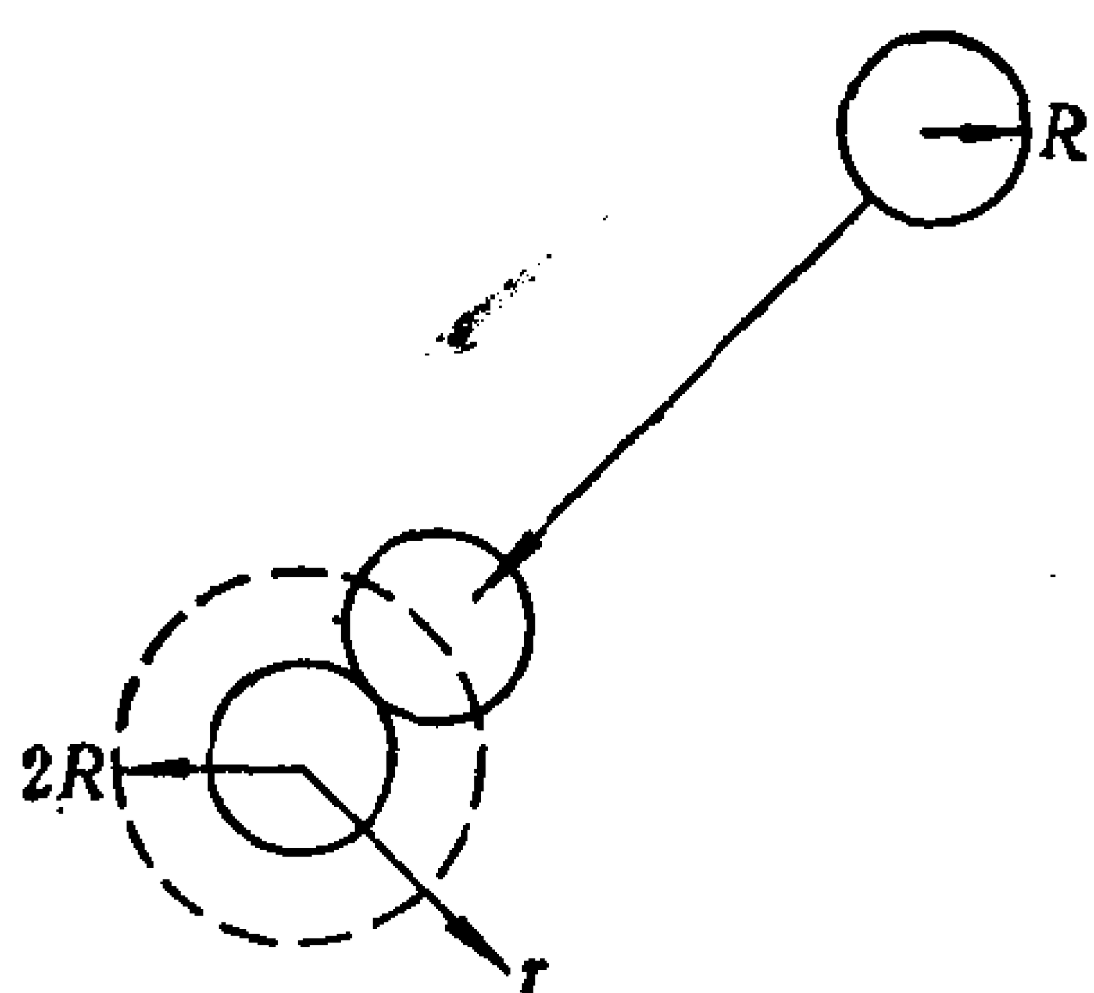


图10.13 大小均一的球形质点絮凝形成一偶子。

因为原质点一接触就附着在一起，所以形成偶子的速度等于分子扩散越过图中虚线表面的速度。此虚线表面表示围绕其中一个球画出的半径为 $2R$ 的球面，并暂时假定此球是静止不动的。絮凝之后，在这个絮凝位置的附近，独立的运动单元的数目局部地减少。因此，我们可以想象在这固定质点周围的浓梯会引起朝这个质点的扩散作用。

1917年，M.Smoluchowski 将扩散理论用于这种情况，以求出偶子的生成速度。按照 Fick 第一定律[式(3.27)]，朝向此参

考质点在单位时间内穿过单位面积之质点数 J 可表示为

$$J = -D\frac{dN}{dr} \tag{84}$$

其中，D 是球的扩散系数，N是球的总数。在单位时间内穿过围绕参考质点的半径为 r，面积为A的球面的质点总数 JA 可表示为

$$\frac{总数}{时间} = JA = -(4\pi r^2)D\frac{dN}{dr} \tag{85}$$

在定常态条件下，上式左方是个常量，故此一旦考虑好合适的边界条件，对此式不难积分之。我们假定 $r=\infty$ 处 $N=N_0$(N_0 是球的起始浓度)，以及 $r=2R$ 处 $N=0$，因为质点接触后即失去其运动本性。考虑到这些条件，式(85)经积分得到

$$JA = -8\pi RDN_0 \tag{86}$$

此式表示在单位时间内向着固定质点移动的质点数。

若我们取消"靶"质点静止不动这项限制，其效果等于用两个质点的相对扩散系数代替单个运动质点的扩散系数，当质点同一大小时，其值即为 $2D$。于是，大小均一的球通过扩散与运动着的一参考球之碰撞频率为

$$(JA)' = -16\pi RDN_0 \tag{87}$$

我们可以把最初出现的 N_0 个球中的任意一个球看作是"参考"球，而不是只着眼于单独一个球。所以生成偶子的总速度表示为

$$速度 = -(16\pi RDN_0)N_0 = -k_r N_0^2 \tag{88}$$ *

式中，k_r 实际上是个二级速度常数。重要的是要认识到：式(88)只严格适用于絮凝的开头，这时存在的质点只有 N_0 个大小均一的球。因此，将这些概念用于实际的动力学实验时，只限于絮凝的起始速度。

我们在第三章中讲过[式(3.37)]，对于均一的球，

① 此式系数16应改为8，因为每个球既是"参考"球又是非"参考"球 重复算了二次——译者注。

$$D=\frac{kT}{f}=\frac{(kT)}{6\pi\eta R} \tag{89}$$

将此结果代入式(88)，则

$$k_r=\frac{8(kT)}{3\eta} \tag{90}$$

遗憾的是，在同一个式子中我们遇到两个 k 项，但由于大家已熟悉用这些符号表示有关的量，故这比起引入新的符号似更为可取。为尽量避免混淆，我们在速度常数下面添上下标 r（代表快速，取自英文 rapid 的第一个字母），并将 Boltzmann 常数连同 T 在一起加上圆括号。

式(88)和(90)代表的速度定律适用于称作快絮凝的情况。快是指不存在妨碍絮凝过程的势垒这种意义而言。下面，我们把注意力转向有势垒存在的情况，此即慢絮凝。

为了处理这种情况，我们走前面推导的老路，但这一次加上絮凝过程的阻力项。于是，对于向着一固定质点扩散着的球而言，式(85)变成

$$JA=-(4\pi r^2)D\frac{dN}{dr}+\text{阻力项} \tag{91}$$

现在的问题是确定阻力项。

势垒引起离开固定质点的质点通量，下面几点考虑使我们得出表示此通量的适当形式：

1. 势能的导数 $d\Phi/dr$ 表示反抗质点接近的力。
2. 此力除以阻力因子，得出被势垒“弹开”的速度：

$$(1/f)d\Phi/dr$$

3. 此速度乘上 r 处质点的浓度，表示离开固定质点的质点通量 $(N/f)d\Phi/dr$。
4. 此通量乘上 r 处球壳的面积，即得阻力项：

$$(4\pi r^2N/f)d\Phi/dr$$

5. 此阻力项符号应与第一项的符号相反。鉴于对 r 的计量是从固定质点算起，故 dN/dr 为正，$d\Phi/dr$ 在过了极大值后为负，这个区域正是我们关心的，因为它是第二个质点的领域。因此，所需符号之不同包括在 N 和 Φ 的梯度的符号中。

将(1)至(5)这几点考虑归并在式(91)中，得出

$$JA = -4\pi r^2\left(D\frac{dN}{dr} + \frac{N}{f}\frac{d\Phi}{dr}\right) \tag{92}$$

此式虽然是就排斥情形导出的，但并不妨碍这个式子用于作用能为相吸引的情形，这时 $d\Phi/dr$ 的符号应变号，并且朝向固定质点的通量增大。因为质点为球，我们还是用式(3.37)代表 f，得到

$$JA = -4\pi r^2\left(D\frac{dN}{dr} + \frac{ND}{kT}\frac{d\Phi}{dr}\right) \tag{93}$$

取消参考质点为固定不动这项限制，则仍然要求我们用 $2D$ 替代 D 而得到

$$(JA)' = -8\pi r^2 D\left(\frac{dN}{dr} + \frac{N}{kT}\frac{d\Phi}{dr}\right) \tag{94}$$

或

$$\frac{dN}{dr} + \frac{N}{kT}\frac{d\Phi}{dr} = -\frac{(JA)'}{8\pi r^2 D} \tag{95}$$

这是个微分方程，对之求解应得出势能梯度场中定常态扩散作用的 N 与 r 的函数关系。

很容易证明上式的解是

$$N\exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right) = -\int\exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right)\frac{(JA)'}{8\pi D}r^{-2}dr + \text{const} \tag{96}$$

我们消去积分常数，方法如下：在 $r=\infty$ 处，$N=N_0$ 和 $\Phi=0$。所以，式(96)变成

$$N_0 = -\left[\int\exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right)\frac{(JA)'}{8\pi D}r^{-2}dr\right]\Bigg|_{r=\infty} + \text{const} \tag{97}$$

当 $r=2R$ 时，$N=0$；所以

$$0=-\left[\int \exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right)\frac{(JA)'}{8\pi D}r^{-2}dr\right]\Bigg|_{r=2R}+\text{const} \qquad (98)$$

写出这一最后结果时，已含蓄地承认主极小值的深度有限，而不象式(74)暗示的那样降至 $\Phi=-\infty$。大家当记得：间距很小时，分子间相互作用转为排斥；直到现在我们一直完全忽略这一区域。式(97)减去(98)，则

$$N_0=-\frac{(JA)'}{8\pi D}\int_{2R}^{\infty}\exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right)r^{-2}dr \qquad (99)$$

注意当 $\Phi=0$ 时，式(99)还原为(87)，由此可以证实我们前面做的是正确的。

同上面讲的一样，乘积 $(JA)'$ 乘上 N_0 得到生成偶子的起始速度：

$$\text{速度}=(JA)'N_0=\frac{-8\pi DN_0^2}{\int_{2R}^{\infty}\exp(\Phi/kT)r^{-2}dr}=-k_sN_0^2 \quad (100)$$

式中，k_s 是慢絮凝的速度常数。比较式(88)与(100)，可看到在快絮凝和慢絮凝的速度常数之间存在下述关系：

$$k_s=\frac{k_r}{2R\int_{2R}^{\infty}\exp(\Phi/kT)r^{-2}dr}=\frac{k_r}{W} \qquad (101)$$

式(101)表明，能垒起的作用是使絮凝的速度常数变小，减小倍数称做稳定性比 W：

$$W=2R\int_{2R}^{\infty}\exp\left(\frac{\Phi}{kT}\right)r^{-2}dr \qquad (102)$$

由于球形质点的 Φ 自身是 r 的复杂函数，通常根据§10.9中讨论的那类势能曲线用图解法求出式(102)中的积分值，不然则引用后面讲的近似方法。

如同我们在下一节中将看到的，直接测量稳定性比是可能的。因此，我们希望有个方法从W值推断出关于相互作用势能的某些情报，而不是式(102)提供的那种相反的步骤。遗憾的是，由于Φ与W之间的函数关系复杂，要做到这一点不容易。不过，通过做一些补充假设和近似处理，在这方面已取得了某些进展。

为了简化式(102)，下面的观察结果会有所帮助：

1. 对于慢絮凝，势能曲线上总是有一个极大值（坐标为Φ_m与r_m）。
2. 函数$\exp(\Phi/kT)$在Φ_m位置有极大值，当$\Phi<\Phi_m$时则很快下降。也就是说，式(102)中的指数项主要是由Φ_m决定的。
3. 势能曲线的整个势垒部分，可以用正态分布函数[式(1.25)]近似表示。

基于这些看法，业已证明

$$W \simeq \frac{2\sqrt{\pi}R}{r_m^2 p}\exp\left(\frac{\Phi_m}{kT}\right) \tag{103}$$

其中

$$p = \left[-\frac{\partial^2\Phi/\partial r^2}{2kT}\right]^{1/2} \tag{104}$$

注意$\partial^2\Phi/\partial r^2$是负值，因为它是在极大值处求值。作为一级近似，至少式(103)中指数项前面的因子可以看作是个常数，从而式(101)与(103)可合并成

$$k_s \propto k_r \exp\left(-\frac{\Phi_m}{kT}\right) \tag{105}$$

这证实了本节开始时讲到的直觉，即势垒高度可以认为是絮凝过程的活化能。

利用式(103)给出的近似关系和球形质点在小距离极限情形下的相互作用能，根据DLVO理论已经有可能预言：W随溶液的电解质浓度的变化应有如下关系：

$$\log W = K_1 \log c + K_2 \tag{106}$$

其中，K_1和K_2是常数；c是离子浓度，用摩尔/升表示。对于25℃的水，业已算出K_1值为$-2.15\times10^7(a\gamma_0^2/z^2)$*，$\gamma_0$用式(9.75)表示，$z$是反离子的价。

对这个最后结果的重要性不应当低估：

1. 对质点半径已知的胶体，若测量出W随电解质浓度的变化关系，那末可以利用式(106)求出γ_0。
2. 从这个γ_0值，根据式(9.75)可以求出扩散双电层里面表面处的电势ψ_0。
3. 一旦ψ_0的适当值为已知，对于不同的A值，根据此ψ_0值和测得的电解质浓度(亦即κ)可以画出一组势能曲线。
4. 画出的Φ-D图中与观测到的W值最相符合者，可以用来确定所考虑的体系的A_{212}值。

在下一节中，我们将从实验观点来考察絮凝的动力学这个题目。

§ 10.12 絮凝的动力学：实验结果

就过程的速度常数而论，原则上在普通的化学反应和絮凝反应之间没有什么不同。式(88)和(100)指出，快聚沉与慢聚沉的特征都在于：双分子反应是速度的决定步骤。对这样一个速度定律进行积分，得

$$\frac{1}{N}-\frac{1}{N_0}=kt \tag{107}$$

因此，测定絮凝速度常数的最可靠方法，是测量单位体积中独立的运动单位的数目(N)随时间的变化关系。进入实验的时间，是从往胶体中加入不相干电解质开始算起。尽管说起来这很容易，但做起实验来不是件容易的事。一种做法是用显微镜实实在在地

* Reerink 与 Overbeek 算出的 K_1 值中有 a，a 是质点半径。原文漏掉 a，应补上——译者注。

数质点。除了受质点大小限制外，这是一种令人异常乏味与厌烦的方法。光散射特别适合于动力学研究，因为在原则上对浊度的实验值能够用散射中心的数目和大小加以解释。

其中的一种光散射方法，是测量吸光度随时间的变化，并认为 $d(\mathrm{Abs})/dt$* 正比于 dN/dt。比例常数的数值——全消光系数[参看式(5.103)]，则不需知道，因为我们关心的是快絮凝与慢絮凝的比值，在这个量中比例因子被消掉。

观察絮凝过程的合适方法一旦已予确定，其具体步骤是对一系列不同的盐浓度测量絮凝速度常数(或者质点浓度保持相同，测量絮凝的速度)。随着电解质浓度增加，絮凝速度也增大，直到到达 CFC 为止。CFC 标志着从慢聚沉转变为快聚沉。快聚沉一旦建立，电解质浓度虽继续增加，絮凝速度不再受其影响。按照式(101)，慢絮凝与快絮凝速度常数的比值即为W。

图10.14是几种不同质点大小的 AgI 溶胶的 $\log W$-$\log c$图。此图的W实验值是用上面讲的吸光度方法测定的。根据上节中的

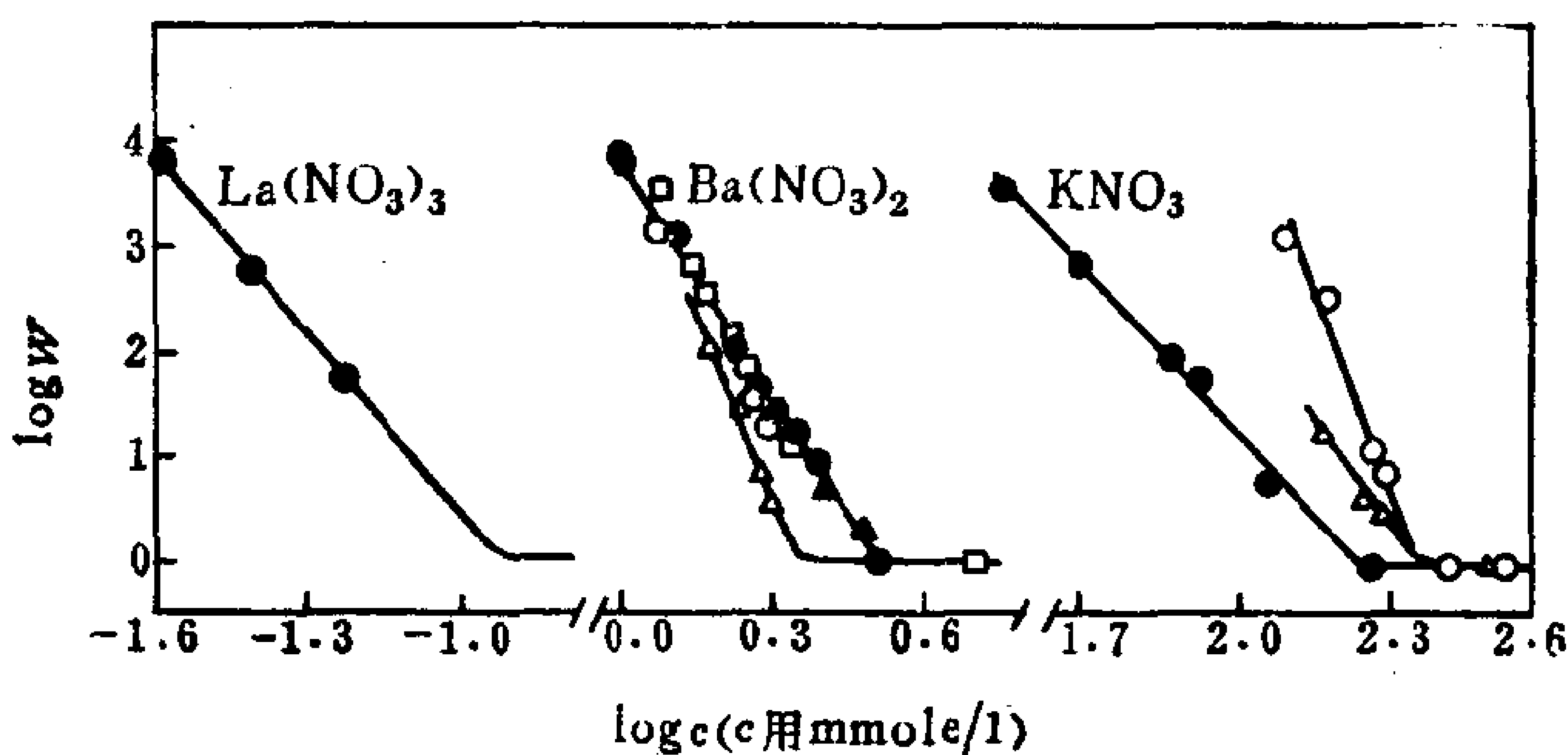


图10.14 五种不同质点大小的 AgI 溶胶的 $\log W$-$\log c$图
使AgI溶胶絮凝的电解质如图所示。这些不同溶胶的平均质点半径是：
●520 Å；○ 225Å；□ 535Å；▲ 650Å和△ 1580Å。
[引自 H. Reerink and J. Th. G. Overbeek, *Discuss. Faraday Soc.* 18:74(1954).]

---

* Abs系吸光度 Absorbance 之缩写——译者注。

讨论，这类数据不仅能检验 DLVO 理论，而且还可以求出几个重要的胶体参数。从图10.14中的数据，可以得出以下一些结论：

1. 如式(106)要求的那样，以$\log W$ 对 $\log c$ 作图得到一直线图。
2. $W=1$ 时(此处曲线出现转折)的浓度代表所用电解质的 CFC 值。一价、二价和三价离子的 CFC 值分别约是0.199，2.82×10^{-3}和1.3×10^{-4}摩尔/升，它们的比值是 $1:1.42\times10^{-2}:0.7\times10^{-3}$。同 AgI 的其他实验数据以及表 10.5中列出的理论值相比较，这些数值是很不错的。
3. $\log W<4$ 或者 $W<10^4$ 时观察到慢絮凝。对于典型的势能曲线，这相当于 Φ_m值约为$15kT$。由此我们可以得出结论：胶体要具有显著的稳定性，能垒高度应至少是 $15kT$ 。同样我们可以假定，除非次极小值大致也是这种深度，否则质点能够从那里“逃脱”开。考虑到势能曲线的一般形状，延迟效应以及对“高”势垒或“深”坑的这种估计值，看来在次极小值处多半不会形成坚固的聚集体。
4. 式(106)可以用来分析图10.14中曲线的斜率，因为 AgI 质点的平均大小是已知的。这样，Reerink 和 Overbeek 得出 ψ_0 值在12至53毫伏这一范围内，A 值在0.2至10×10^{-13} 尔格范围内。这二者的数量级是正确的，鉴于要达到这一点需要作出种种不同的假设，故这些结果本身是项不小的成就。
5. 从这项分析得出的A和 ψ_0 值在细节上有点令人不太满意：A的数值相当分散，ψ_0的数值显得太低。大家当记得：CFC 值随 z^{-6} 变化暗示着 ψ_0 有大的值；对于较低的 ψ_0 值，预期 CFC 对 z 是另一种依赖关系。
6. 其中满意程度最差的是和质点大小间的关系。图10.14中所示是对质点大小变化范围为十倍的 AgI 溶胶的测定结果。从图显而易见，斜率并没有象式(106)要求的那样也在这么大的范围内变化。事实上，有一些例子是最粗的质点的斜率最陡(如理论要求的那样)，但也有其他的例子，却是最小质点

的斜率最陡。定量的预言在这一点上是失败的，但正如我们即将看到的，理论模型和实际的实验体系之间有某些不符之处，由此可以说明这种表观上的对质点大小的不敏感性。

图10.14中列出的结果代表物理概念与化学概念的非凡的综合。从本书的编排来看，这两章的概念——包括统计热力学、电化学、波动力学和动力学，全都吸收在一起，以独一无二的方式着手解决复杂现象。这样的途径本质上是正确的，对此是无可怀疑的。同时，我们必须意识到，在此过程中做了许多物理的和数学的近似化。每做一次近似化，使得越来越难于把此项全面理论用于任何特定的实验体系。

根据刚才介绍的方法，自絮凝研究测定的一些 A_{212} 值列于表10.6中。表中出现多个数值，说明在独立的测量之间现时缺乏再现性。如果接受 5.8×10^{-13} 尔格作为水的 A_{11} 值，则从式(72)可以算出或从图10.8可以读出相应的 A_{22} 值。对表面附近的分子间距离再做一些假设，从这些数据亦可算出分散质点的 γ^d 值。总的说来，从这些不同的情报来源浮现出一幅连贯一致的图象。不过也很明显，还存在着相当大的改进余地。

表10.6 各种溶胶的有效Hamaker常数数值[a]

第2相	$A_{212}\times10^{13}$ (erg)
AgI	0.2-10；10—70；3
Au	6；0.5—1
Se	0.5—5；2
SiO_2	0.2—0.5
二十烷酸	0.03
聚苯乙烯	0.1—1；0.5—2
石蜡	1.5

[a] H. Sonntag and K. Strenge, *Coagulation and Stability of Disperse Systems*, copyright 1964, Halsted Press.

在结束本节之前，看来最好是对式(106)的预示结果同图

10.14中列出的数据之间出现分歧的一些可能原因再略为充分地作些说明。为此，分成两方面来讲较为方便，一是明显地牵涉到相互作用势能，二是同论述的动力学部分有关系。

就相互作用势能而论：

1. 按照分散单元的半径来描述AgI质点间的相互作用未必恰当，尤其是当质点很靠近时。事实上，影响短程相互作用的可能是质点表面突出部分的半径，而不是整个质点的尺寸。
2. 在整个这项讨论中，所考虑的只是非特性效应。也就是说，我们完全忽略了考虑离子的吸附作用和Stern层对总的图象的贡献。这可能是复杂情况的重要根源，至少在有些体系中是如此。从下面的事实来看，这一点是显而易见的，即表10.6中所述的二十烷酸溶胶因加入La^{3+}和Th^{4+}而显出电荷变号(从带负电变为带正电)，这说明溶胶吸附了这些离子。

此项讨论的动力学部分有几个方面，做些补充说明是必要的：

3. 对于高度不对称的质点，碰撞几率比式(87)或(94)预示的来得大。考虑到扩散系数受质点小尺寸的影响最大(因此扩散系数变大)和“靶半径”受长尺寸的影响最大(相对于对称质点的情形，靶半径也变大)，对此也就明白了。
4. 照第三条的同一逻辑推理可以预料，多分散体系中的碰撞频率也大于单分散体系。
5. 体系中速梯的存在亦可使絮凝速度增大，从而高于式(87)或(94)给出的数值。

业已证明，速梯(机械搅动)引起的碰撞之几率同布朗运动(热运动)作用下碰撞几率之比是

$$比值=\frac{\eta R^3 dv/dx}{2kT} \tag{108}$$

由于比值随质点尺寸的立方而增大，对于较大质点的絮凝作用，它可能是其主要机理。注意：所有动力学的复杂因素——上述(3)至(5)条，在测定稳定性比时趋向于消失，因为快絮凝与慢絮凝

速度是在同一个胶体上测定的。

在本章的后部分，我们已把侧重点放在絮凝**过程**上面。研究**已经**絮凝的体系，亦能得到大量的关于质点间力的重要情报。在这方面对絮凝胶体粘性行为的研究特别重要。通过改变分散体中的速度梯度或切速，絮块结构化的程度起变化，因此用实验可加以监测。这一领域有涉及面很广的文献，这是由于这类知识有无数实际应用之故，至少其部分原因是如此。因篇幅有限，我们只是简短地对这些研究做些讨论。这是下一节要讲的题目。

§10.13 粘性行为与絮凝作用

在第二章我们专门讨论了牛顿流动，虽然为了比较起见，在图2.4中也列出了非牛顿流动的例子。在这一节中，我们的主要目的是考察对絮凝之不稳定性给分散体流动性质带来的影响。这样一些体系的粘性行为大多数属于非牛顿型。粘度和絮凝之中每一个都是复杂题目，对其曾分别讨论过。至于放在一起讨论，事情就更糟了！我们并不试图对此主题做什么定量处理，只是定性地描述有关的某些现象。可是，这个重要课题有许多实用的方面，并且有大量的文献。

严格地讲，粘度系数只是对于牛顿流体才有意义，正如图2.4所示，它是切应力对切速作图的斜率。对于非牛顿流体，这种图通常为非线性，故其斜率随点的位置而异。在实际工作中，对数据的传统表示方法是：以切速为纵坐标，切应力(F/A)为横坐标，如图10.15中所示。此种情况下，在某一点的表观粘度用规定该点斜率的角的余切值表示。

为方便计，应区分开三种不同类型的流动：(a)表观粘度随切速增加而增大；(b)表观粘度随切速增加而变小；(c)表观粘度非常之高(实际上是无限大)，直到外力到达一临界值，这时粘度陡然下降，外力超过此临界值后粘度或是恒值或继续变小，此第三种情形下的临界应力叫做屈伏值，因为应力低于此值时体系表

现为弹性体。第三种情形下的这两个特性区域在靠近屈伏值处或多或少是逐渐合并在一起的，从而引起有多种不同的方法来确定这个屈伏值参数。

这些现象有不同的名称，这取决于它们是在依赖于时间的条件下、还是在固定状态(与时间无关)的条件下观察到的。若表观粘度随切速增加而增大，此效应有时间依赖性时叫作震凝性，无时间依赖性时则称做胀流性。如果表观粘度随切速增大而变小，有时间依赖性时这种效应叫作触变性，无时间依赖性则叫作塑性(有屈伏值)或者假塑性(无屈伏值)。

正如我们即将看到的，触变特性和对絮凝不稳定的不对称质点有关连。在某些情况下，流砂显然是通过触变机理起作用的。受害者挣扎的结果，仅仅是减小陷入地方的粘度，使其困境越加恶化。相反，海滩砂是胀流性体系的一个例子，其表观粘度随切速而增加。在海滩湿砂上面扭动过脚趾的人都知道，在这种条件下(低切速)湿砂的流动性很好。可是，同样的砂对于沉重的脚步(高切速)却是硬的。与触变性适成对照，胶体具有稳定性和质点具有对称性对胀流性是有利的。几乎总是在分散质点浓度为40%附近处观察到胀流型。在这个浓度下和不存在可拆散的絮块时，这样一个体系能够流动的唯一方式是靠质点间逐步相互滚动。若切速太大，这种变形是不可能的。

下面我们来看触变特性与絮凝现象间的关系。图10.15(a)中所示数据获自7%炭黑在水中的浆体。曲线1表示在高速混料机中制备出分散体后立即测得的结果。再经温和搅动之后，得到曲线2所示结果。曲线2的结果和进一步搅拌无关。如果温和搅动的时间还要短些，则得到位于曲线1与2之间的一族曲线。

图10.15中给出的数据与下述机理是一致的。从混料机出来的分散体对絮凝而言基本上是不稳定的(未曾添加表面活性剂以建立有效的表面电势)，它迅速絮凝在整个连续相中，形成填满体积的网。除了“链”的大小与结构不同外，这种情况可以和被

溶剂溶胀了的交联聚合物相比拟。在这两种情况下，由于链构成的网，液体基本上是固定不动的，体系在低应力下表现为弹性固体。凝胶这个名词用来表示这样的体系，而不论分散质点是亲液的还是憎液的。

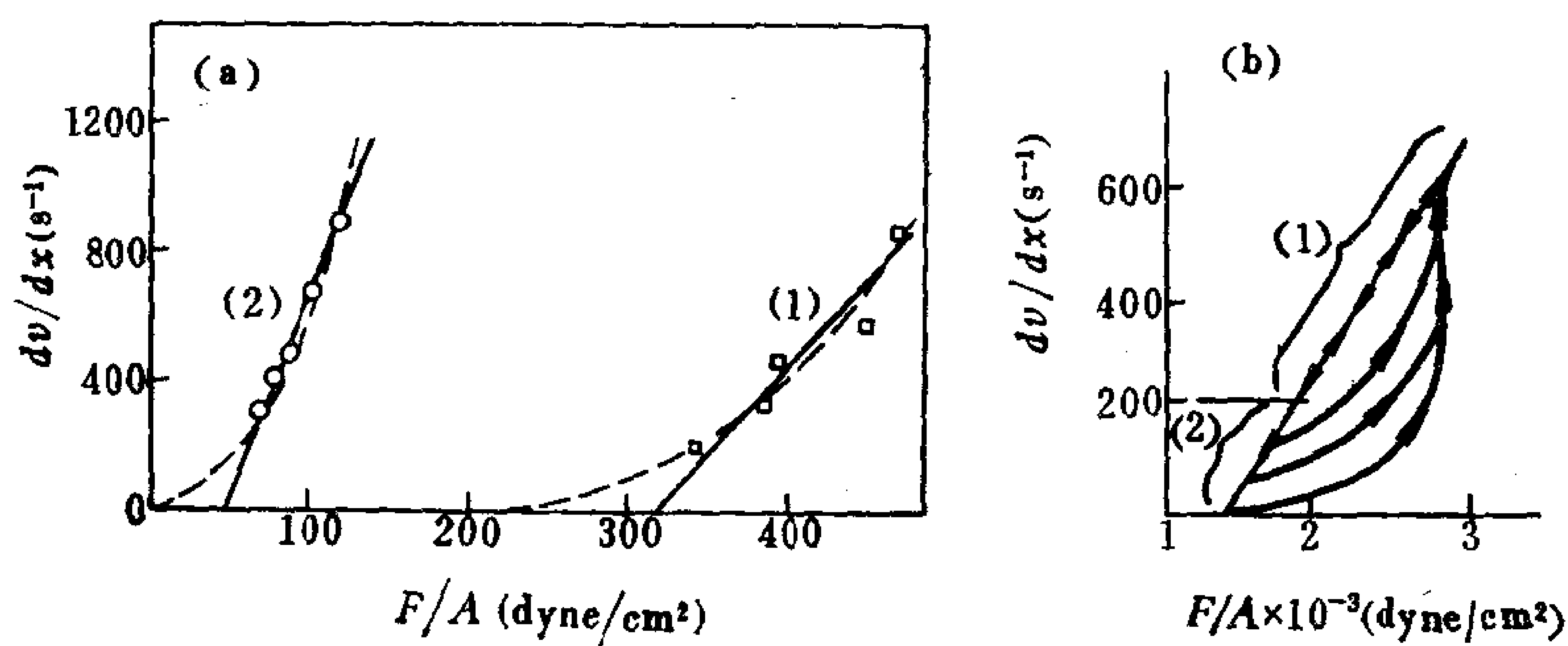


图10.15 切速与切应力的关系曲线
(a)7%炭黑的水分散体[数据引自A. I. Medalia and E. Hagopian, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 3:120 (1964).]；(b)11%白土水分散体(pH=8.7)，上行下行周期为70秒。[根据W. F. Gabrysh, H. Eyring, P. Lin-Sen, and A. F. Gabrysh, *J. Am. Ceramic Soc.* 46:523 (1963)的数据画的简图.]

可是，随着作用于凝胶表面的外力(参看图2.3)增大，最终到达一点即屈伏值，这时网开始断开，体系开始流动(曲线1)。增大切速可以导致进一步的解絮作用，这时表观粘度随切速增大而进一步变小。高度不对称的质点在低浓度时能够形成填满体积的网，因此特别适合于显示出这些现象。

当体系受到不断进行的低强度的机械搅拌时，网结构发生重排，成为更加致密的絮块的分散体，它表现出比原来分散体低的屈伏值和低的表观粘度(曲线2)。分散单元的大小与结构要达到和占优势的低强度搅拌兼容一致，需要一定的时间。这就是为什么在得到真实的固定状态之前，会观察到一些中间情形[图10.15(a)中未画出]。

如果测量一条应力-切速曲线用的时间比分散质点的结构进行重排所需的时间短，那末取决于切速是上升还是下降，会得到不同的结果。图10.15(b)是11%白土(原质点是片状的蒙脱粘土)分散体的这种滞后作用的一个例子，其上行下行的整个周期是70秒。这些数据表明，这样的实验对切速的大小和观察时间的长短是敏感的。倘若循环方向换为沿着曲线的下行支线，那末取决于换向时切速是高于200秒$^{-1}$[图10.15(b)中的(1)区]，还是低于200秒$^{-1}$[见(2)区]，将得到不同的结果。这表明切速低于200秒$^{-1}$时，胶体里面结构迅速形成(与周期70秒相比)，而在更高的切速下结构形成是微不足道的。

用质点间的基本相互作用难以解释这些复杂的观测结果，尽管如此，这些观察结果具有极大的实际意义。举例来说，每年数亿磅的炭黑被混合到橡胶胶乳中，粘土在油中的分散体用做润滑脂。显然，这些物质在各种切速条件下的粘度，是需要考虑的重要问题。对于许多领域，这些考虑是极为重要的。油墨、钻井泥浆(在钻井操作中泥浆在转轴周围循环，以冷却钻头和携走岩屑)、纸涂层、油漆和数不清的工业浆体，都可以看做是这些领域的例子。

以油漆为例，控制好絮凝程度对于油漆的实际使用和使用期间油漆在容器中的贮存来讲都很重要。实际使用油漆时，触变性(此名词的意思是“一碰就变”)能使油漆在漆刷或喷枪的剪切作用下变“稀”。一旦刷过后，漆就变稠，可防止表面上的漆滴下或下垂。此外，此屈伏值之出现也应该需要足够的时间，以便使刷印得以流平。同墙上刷漆一样，触变性也是桶中的漆的一项重要性质。屈伏值的出现妨碍质点的沉降，这就不需要不断地搅拌油漆而仍能保证均匀性。商品油漆能很好地满足这些要求，这说明油漆化学家在控制触变性上是成功的。

习　　题

1. 参数β_{12}对(12)异质相互作用起的作用，类似于(11)同质相互

作用中β_{11}[式(34)]的作用。利用表10.1中所列诸项，写出β_{12}的表达式。倘若Debye相互作用对β_{12}的贡献可略去不计，并且$\nu_1\nu_2/(\nu_1+\nu_2)\simeq\frac{1}{2}(\nu_1\nu_2)^{1/2}$，试证明

$$\beta_{12}\simeq(f_{11L}\beta_{11})^{1/2}(f_{22L}\beta_{22})^{1/2}+(f_{11K}\beta_{11})^{1/2}(f_{22K}\beta_{22})^{1/2}$$

其中f项的定义见式(35)。若$f_{11L}=f_{22L}$和$f_{11K}=f_{22K}$，证明上式变为

$$\beta_{12}\simeq(\beta_{11}\beta_{22})^{1/2}$$

并说明此结果与式(71)的关系。对以下陈述提出你的批评或辩护意见："几何混合规则并不要求永久偶极子不存在，只是要求11相互作用与22相互作用皆由相同分数的色散成分和永久偶极子成分构成。在11、22和12体系中特种相互作用，例如氢键之类亦应不存在。"

2、 将固体质点周围的吸附层比作行星的大气，可以导出气体吸附等温线，表面处的平衡压强为p_0。一分子从体相压强p移至表面上，其自由能变化为$kT\ln(p_0/p)$，可以认为它和式(48)，即造成吸附的吸引势能是相等的，则

$$kT\ln\frac{p_0}{p}=\frac{\rho N_A}{M}\frac{\beta\pi}{6}z^{-3}$$

因为$z\propto V$，此式可写成$\ln(p_0/p)=$常数$\cdot V^{-3}$，V是气体的吸附体积。此等温线的更为一般的形式叫做Frenkel- Halsey -Hill (FHH)等温线，它把V的幂依赖关系作为未知数n来处理，即写成

$$\left(\frac{V}{V_m}\right)^n=\frac{K}{\ln(p_0/p)}$$

采用$n=3$和$K=0.1$，画出FHH等温线的图，并就此种等温线和第八章中所述的实际气体吸附等温线的相似之处加以评论。

3. 倘若一肥皂膜足够薄，其平衡厚度是式(9.98)表示的双电层排斥力和据式(52)用下式表示的范德华引力的结果：

$$F_A = \frac{\partial \Phi_A}{\partial D} = \frac{A}{6\pi} D^{-3}$$

Lyklema 与 Mysels 研究的某些膜满足这些条件，他们得到下述结果：

浓 度 (mole/l)	0.103	0.066	0.0197
水层厚度 (Å)	91	94	153
整个膜的厚度 (Å)	123	126	185

在式(9.98)中采用水层的厚度，算出每单位面积之 F_R (假定 $\gamma_0 = 1$)。由于这个量和上面刚给出的单位面积上的 F_A 相等，并采用整个膜的厚度，试估算表中每个浓度的 A 值。在这项计算中为什么 D 采用不同的两种值，试解释之。得出的 A 的平均值与本章中介绍的水的 A 值相比较，则如何？

4. 利用你在题 3 中求得的 A 平均值，对下述主张提出批评或辩护意见："在总厚度为 763 Å 的一个膜中静水压力等于 660 dyne/cm^2，则范德华力与之相比可略去不计"。注意，这是第九章题11中所做的假设。根据本题的结果，定性地重新检查这个问题。

5. 对下述主张提出批评或者辩护意见："只要溶剂的 ε 和 A 已经包括在有关的表示式中，DLVO 理论应适用于分散在非水介质中的质点。鉴于介电常数低的介质中离子浓度低，这样一些体系的 κ^{-1} 将是很大。对于浓的胶体，质点间平均间距可以比 κ^{-1} 还小。在这种情况下，设想一个质点向其'目标'接近时是沿着一势能坪前进，而不是面临一势能垒是比较合理的"。有人观察到，用双十二烷基水杨酸钙盐做稳定

剂的15%（体积）水-苯乳状液的 ψ_0 值~130mV，但制得后立即破乳。试对上述主张与这项观察间的关系加以评论。

6. 证明式(78)和(79)与 κ 的定义公式[式(9.49)]合并后，得出下面的式子（纯数字因子可省略掉）：

$$\mathrm{CFC} \propto n \propto \frac{\varepsilon^3 (kT)^5 \gamma_0^4}{e^6 A^2 z^6}$$

通过 γ_0 的级数展开[γ_0 的定义见式(9.75)]，证明 ψ_0 值低时，$\gamma_0^4 \propto (ze\psi_0/kT)^4$。利用这两个结果，试预言 ψ_0 值小时 CFC 对离子价是什么依赖关系。将此结果与 ψ_0 很大的极限情形下的 CFC 进行比较。

7. 利用表中给出的数据和题 6 中的结论，对以下陈述提出批评或者辩护意见：

电荷符号与 ψ_0 相反的离子的 CFC 值(mole/l)

胶　体	$z=1$	$z=2$
PVC胶乳	2.3×10^{-1}	1.2×10^{-2}
AgBr	1.6×10^{-2}	2.3×10^{-4}

(a) “既然带正电 AgBr 的 CFC 比聚氯乙稀（PVC）胶乳的低（不论反离子价为多大），AgBr 的 ψ_0 必定来得小。”

(b) “既然 AgBr 的 CFC 对反离子价依赖关系中的幂值比 PVC 的高，AgBr 的 ψ_0 必定来得大。”

8. H.Müller 用暗视野显微镜法研究了在水溶胶中加入 NaCl 对胶态金的絮凝作用。有一个样品，金质点半径为36.9Å。使胶体中 NaCl 量约为0.2M 之后，在不同时间观察到下面的质点计数结果：

t(s)	120	195	270	390	450	570
$N\times10^{-8}$(cm^{-3})	11.2	7.3	5.4	4.5	3.7	2.7

求出描述这一絮凝过程的二级速度常数$k_{实验}$。$k_{实验}$和式(90)给出的k_r相比较，则如何？

9. 聚苯乙烯胶乳质点因加入$Ba(NO_3)_2$而絮凝。加入盐之后15分钟(min)时，用光学显微镜法测定在一聚苯乙烯平面上沉积的分散质点之数目。光学显微镜不能确定沉积质点的聚集程度。随后用电子显微镜加以检查，可得此项数据。G.E. Clint等得到下面的结果：

$[Ba(NO_3)_2]\times10^3$ (mole/l)	每平方厘米上的总沉积数$\times10^{-5}$(15min后)	沉积百分数		
		单子	偶子	三子
9.1	8.04	94.7	3.3	0.3
15.4	14.25	95.0	4.3	0.4
22.7	14.43	82.9	11.3	3.5
57.0	11.25	75.0	15.8	5.6

从以下几点来讨论这些数据：

(a)在所有盐浓度下，沉积物中质点丰度的次序是：单子>偶子>三子。

(b)$Ba(NO_3)_2$浓度越高，这三者间的相差值越小。

(c)随着盐浓度增加，总沉积数减少，沉积物的聚集程度虽高，尚不足以补偿。这是由于聚集程度愈高的动力单元，其扩散愈慢造成的。

10. 若絮凝作用牵涉到两个无相互作用、半径不同的球（半径R_i与R_j)，则式(88)预示

$$k_r=\frac{2}{3}\frac{kT}{\eta}(R_i+R_j)\left(\frac{1}{R_i}+\frac{1}{R_j}\right)$$

仿照式(88)的推导方法证明这一结果。还证明这个式子与下式是等同的：

$$k_r=\frac{2}{3}\frac{kT}{\eta}\left(4+\left[\sqrt{\frac{R_i}{R_j}}-\sqrt{\frac{R_j}{R_i}}\right]^2\right)$$

对二十烷酸溶胶观察到 k_r 值为 $2.9\times10^{-11}cm^3/s$。比值 R_i/R_j 需多大可得出此 k_r 值？试估算之。当 $R_i=R_j$ 时，上式还原为相应的极限式* 吗？

11. 试证明：

(a)式(96)是(95)的解；

(b)若 $\Phi=0$，式(99)还原为(87)；

(c)若 $r>\Delta$，$\Phi=0$；$r<\Delta, \Phi=-\infty$；并且 $\Delta>2R$，则式(100)得出的速度常数大于 k_r。

题10中列出的 k_r 实验值和20℃的水胶体（$\eta=0.01P$）的 Δ 值等于 $5.4R$ 是一致的，证明之。讨论这个最后结果与质点间存在范德华引力时质点快絮凝的关系。

12. 加入的 La^{3+} 浓度不同时，对二十烷酸溶胶进行了研究。观测了稳定性比 W 和在电场中质点移动的方向（亦即质点电荷符号），得到下面的结果：

c(La^{3+} mole/l)	10^{-5}	3×10^{-5}	10^{-4}	3×10^{-3}	10^{-3}
W	7.9	4.5	~1	1.6	15.8
质点电荷	−	−	~0	+	+

取 $10^{-4}M$ 作为 La^{3+} 的 CFC 值，则按照式(83)，一价与二价阳离子的 CFC 预计分别为 $7.29\times10^{-2}M$ 和 $1.1\times10^{-3}M$。从观察到的 La^{3+} 的行为来考虑，你以为这些 CFC 计算值是对的，还是太低或太高？扼要解释之。

13. 靠柠檬酸离子稳定的、平均质点半径为103 Å的某胶态金，因加入 $NaClO_4$ 而絮凝。用比色法研究其絮凝动力学，测得不同 $NaClO_4$ 浓度下的稳定性比 W 如下：

---

* 指式(90) $k_r=8(kT)/3\eta$——译者注。

$c\times10^3$(mole/l)	2	3	5	8	10.5
W	48	31	17	8.9	0.84

按照式(106)提出的形式，将这些数据画成图，并自直线部分的斜率求出 γ_0。证明此 γ_0 值对应的 ψ_0 值约等于 25mV。倘若高于和低于$10^{-2}M$ 时，W 仍继续按对 c 的同一函数关系变化，试估算此体系的 CFC 值为多少？对于在 $10^{-2}M$ 附近 W 突然变小，提出你的解释。

14. A.Kitahara 和 H.Ushiyama 用 KCl 絮凝半径为 665 Å 的某聚苯乙烯胶乳，得到稳定性比W随 KCl 浓度的变化如下：

$\log c$ (c用mole/l 表示)	0	−0.13	−0.33	−0.44	−0.60
$\log W$	0	0	0.30, 0.46	0.73	1.20

从 $\log W$–$\log c$ 图求出 CFC 值和 γ_0[利用式(106)]。利用题 6 中给出的 γ_0 的近似式，估算此胶体的 ψ_0。利用式(78)与(79)中已经确定的 CFC 与 γ_0 值，以估算分散在水中的聚苯乙烯的有效Hamaker 常数 A_{212}。得到的数值与表10.6中列出的数值相比较如何？和推导式(78)与(79)时用的模型相比，采用一个更加接近实际的模型，那末应怎样来估算 A，试描述之。

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题 3： J.Lyklema and K.J.Mysels, *J.Am.Chem.Soc.*87:2539(1965).

题 5： W.Albers and J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Sci.* 14:501(1959).

题 7： E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* 43:217(1973).

题 8： H. Müller, *Kolloid Z.*38:1(1926).

题 9： G.E.Clint, J.H.Clint, J.M.Corkill, & T.Walker, *J.Colloid Interface*

Sci.44:121(1973).

题10: R.H.Ottewill and D.J.Wilkins, *Trans. Faraday Soc.* 58:608(1962).

题12: R.H.Ottewill and D.J.Wilkins, *Trans. Faraday Soc.* 58:608(1962).

题13: B.V.Enüstün and J. Turkevich, *J.Am. Chem. Soc.* 85:3317(1963).

题14: A. Kitahara and H. Ushiyama, *J.Colloid Interface Sci.* 43:73(1973).

参 考 文 献

[1] F. M Fowkes, "Calculation of Work of Adhesion by Pair Potential Summation," in *Hydrophobic Surfaces* (F.M.Fowkes, ed.), Academic Press, New York, 1969.

[2] J.N.Israelachvili and D. Tabor, "Van der Waals Forces: Theory and Experiment," in *Progress in Surface and Membrane Scince*, Vol.7 (J.F.Danielli, M.D.Rosenberg, and D.A.Cadenhead, eds.), Academic Press, New York, 1973.

[3] D.H.Kaelble, *Physical Chemistry of Adhesion*, Wiley-Interscience, New York, 1971.

[4] E.A.Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry* (2nd ed.), MacMillan, New York, 1964.

[5] J. Th. G.Overbeek, in *Colloid Science*, Vol. 1 (H. Kruyt, ed.), Elsevier, Amsterdam, 1952.

[6] H. Sonntag and K. Strenge, *Coagulation and Stability of Disperse Systems*, Halsted Press, New York, 1964.

[7] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.

第十一章　电泳与其他电动现象

§11.1 引　言

“电动”这个词，意思是指运动与电现象合在一起的那些效应。具体地讲，这一章我们的兴趣集中在双电层两部分之间存在相对速度的那些过程上。这可以是质点相对于其四周的连续相发生移动的结果。这时，所产生的电动效应叫做电泳。或者也可以是溶液相相对于固定不动的壁发生移动，这时观察到的现象或是电渗，或是流动电势。

在这一章我们要讨论这三种电动过程，重点放在电泳上。在每一种情形下，对电动测量结果可加以整理，而得出称为 ζ 电势的那个量。要紧的是，注意这是一个用实验测出的双电层中的电势。因此，这是第九章中理论上讨论的双电层电势的实验对应量。我们在第十章中已看到，憎液胶体的稳定性是怎样取决于向相互碰撞接近的一对胶体质点之间的吸引势能与排斥势能的相对大小的。因此，就胶体稳定性的理论与实践而论，电动电势或 ζ 电势与上两章的内容是有直接联系的。

在胶体化学中尽管 ζ 电势无疑是个重要的量，但对它并不是完全一清二楚的。问题在于并不清楚所测量的是双电层里面哪个位置上的电势。本章的一些推导将指出，ζ 电势是靠近表面的双电层电势，但“靠近”的准确定量含义不能确定。

§11.2 小离子与大离子的比较

大家都很了解正离子向阴极迁移和负离子向阳极迁移，以致这一点实际上是不言而喻的。因此，带正电与带负电的胶体质点

应显示出类似的迁移作用是同样明显的。情况确实是这样。因为我们比较熟悉简单电解质的导电性，我们对电动现象的讨论，将从比较这两类大小范围不同的质点的迁移作用开始。

一单独离子在电场中受到力的作用，力的方向是向着电号相反的电极。此力用离子之电荷量 q 与电场 $\bar{E}$ 的乘积表示：

$$F_{电}=q\bar{E} \tag{1}$$

由于离子电荷量可以用实用单位或者静电 CGS 单位表示，当力用达因表示时，其值可以用下述任何一式求出：

1. 若 q 用库仑表示，则

$$F_{电}=q\bar{E}\frac{库仑\cdot伏特}{厘米}\times\frac{1\ 焦耳}{厘米\cdot伏特}\times\frac{10^7\ 尔格}{焦耳}\times\frac{1达因\cdot厘米}{尔格} \tag{2}$$

2. 若 q 用静电单位表示，则

$$F_{电}=q\bar{E}\frac{静电单位\cdot伏特}{厘米}\times\frac{1\ 静电伏特}{300伏特}\times\frac{1\ 尔格}{1静电单位\cdot静电伏特}\times\frac{1达因\cdot厘米}{尔格} \tag{3}$$

上述这些表示式只限于这样的情况，即离子所处的电场只是由于外加的电势梯度引起的，不受溶液中其他离子的影响的干扰（亦即无限稀释）。

于是在电场中，离子向着电号相反的电极有个加速度。可是，离子的速度不会无限制地增加。因介质的粘性阻力引起的反向力随质点速度增加而变大，即：

$$F_{粘}=fv \tag{4}$$

其中，f 是阻力因子[见式(3.2)]。稳态速度很快建立起来，这时这两个力相等：

$$v=\frac{q\bar{E}}{f} \tag{5}$$

因此，此种情况同第三章中讨论的沉降速度很相象，那时作用于

质点上的重力受到粘性阻力的对抗。

为了进一步展开，我们可以暂时用Stokes定律[式(3.11)]替代f值，从而得到

$$v=\frac{q\bar{E}}{6\pi\eta R} \tag{6}$$

作这种替换时，假定质点是个球，R即为质点半径。简单离子的电荷量可以写成离子价z与电子电荷e的乘积：

$$q=ze \tag{7}$$

将此结果代入式(6)，则

$$v=\frac{ze\bar{E}}{6\pi\eta R} \tag{8}$$

离子在单位电场中的速度定义为离子淌度u：

$$u=\frac{v}{\bar{E}} \tag{9}$$

对于简单离子，其淌度的典型数量级为10^{-4}厘米·秒$^{-1}$/伏·厘米$^{-1}$(厘米^2·伏$^{-1}$·秒$^{-1}$)，也即10^{-4}cm s^{-1}/V cm^{-1}(cm^{2}V^{-1} s^{-1})。在物理化学中已证明：离子的淌度与其当量电导λ_{i0}成正比：

$$u_i=F\lambda_{i0} \tag{10}$$

F是Faraday常数。我们规定为无限稀释时的电导(下标0)，是用以提醒上述这些关系式全都指单独离子而言。当利用式(9)来分析离子淌度时，对水化离子的半径得到相当合理的数值。

导电性作为小离子的一种研究方法，既成功又比较简单，这就促使我们把这些概念推广到胶体大小范围的质点上。对于某些胶体，这样做时其实验方面比小离子还要简单，因为对衬度高的质点有可能通过直接的显微镜观察来测量其速度。如果速度和引起迁移作用的场强为已知，则自式(9)可直接求出胶体的淌度。淌度这个词用于胶体质点时，专门称之为电泳淌度。这时，总的现象称为电泳，而直接显微镜观察电泳速度这一特殊实验技术叫作(显)微电泳。在§11.9中，将更为详尽地介绍这一种方法和其

他的电泳方法。

虽然电泳淌度是个容易量测到的量，至少在某些情形下是如此，但对胶体质点言，对其解释要比小离子困难得多。首先我们知道，一个胶体质点带的电荷不象简单离子那样是个恒定的已知量。这就妨碍我们利用式(8)来求出R，但却提出了一个可以测定电荷的方法。举例来说，让我们用式(3.37)，而不是用Stokes定律替换f，则电泳速度表示为

$$u=\frac{ze}{kT/D}=\frac{zeD}{kT} \tag{11}$$

似乎是电泳与扩散实验相结合可以供测定大离子带的电荷之用。这种情况再次使人想起第三章中介绍的沉降与扩散实验结合在一起的方法。可是，这只是困难的开头。式(11)之成立，只限于把一个带电质点与其他离子隔离开来而加以考虑的情况。如同我们在第九章中看到的，带电胶体四周围绕着双电层。因此，质点所处的电场因双电层电势而有所变更。也就是说，迁移单位是带电胶体质点连同其双电层在一起，就象我们在第十章中看到的同一个合成物是絮凝时的动力单位。

因此，自电泳测量结果来确定胶体电荷，这样一种策略是站不住脚的，除非是测定胶体的零电荷状态这种相当特殊的情况。在§11.10中我们将回过来讨论这一点。

在第九章中，我们从表面的电势的观点讨论了双电层的结构。这种背景再加上离子氛对胶体的电泳淌度也有影响这一认识，提示电势(不是电荷！)是更为有用的参数，以继续进行讨论。此即下一节的题目。在讨论带电胶体质点在含有小离子的溶液中的迁移作用时，首先区分开质点大小的两种极端情形是适宜的。我们在第九章中看到，参数κ^{-1}(见表9.2)是表征表面附近的离子氛“厚度”的一种很方便的方式。‘距离’之被认为是大还是小，是相对这个量而言的。为简单起见，我们的考虑将只限于球形非导体质点，并且从考察很小和很大的质点这两种极端情形开

始。以 κ^{-1} 作为标准长度并与之相比较，这些规定具有明确的含义。因此，我们先要考虑的两种情形是R/κ^{-1}(或简单写成κR)很小和很大的情形。

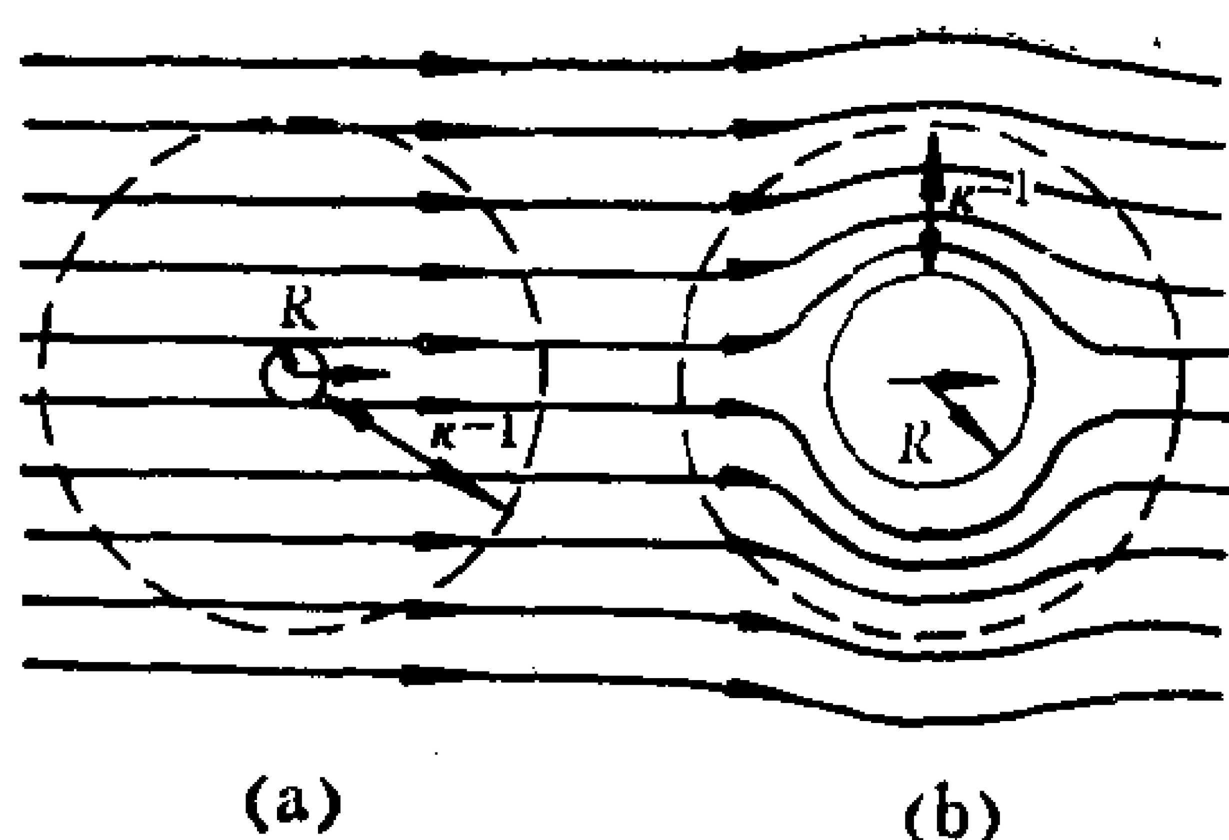


图11.1　半径R的球形质点周围的流线
流线也代表电场，虚线离球表面的远近等于双电层厚度κ^{-1}。在(a)中κR很小；在(b)中κR很大。

图11.1示意表示这两种情形下质点周围流线的形状。图中的虚线离球形质点表面的位移量为κ^{-1}。在图11.1(a)中，R比κ^{-1}小得多，流线的移位可忽略不计。另一方面，在图11.1(b)中流线与质点的外形接近于相切。应该指出，电场和速度都服从连续方程[式(2.8)]。我们记得，连续方程反映物质守恒这一点。携带物质进入某体积元的流线，必然也携带物质离开此体积元。连续方程应用于电场时，意味着电荷同物质一样也是守恒的。在一电中性的体积元里，必然有相同数目的电力线进入和离开此体积元。因此，图11.1中的矢量也可看作是描述小质点和大质点附近的电场的。

§ 11.3　小κR值与ζ电势

我们从第九章知道，电势是随着离带电表面之距离而逐渐下降的，电解质含量增加，则此种距离的范围也随之缩短。但是，在第九章中导出的大多数表示式描述平面壁附近处的电势状况。

在目前情况下，我们需要知道从一球面出发，电势是怎样随距离变化的。Poisson 公式(见 § 9.4)是关于电势随电荷密度变化的基本微分方程。Debye–Hückel 近似处理可以用来表示电势低时电荷密度与电势间的函数关系，如式(9.42)所示。合并式(9.38)与(9.42)，得到

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\frac{4\pi}{\varepsilon}\frac{e^2}{kT}\left(\sum_i z_i^2 n_i\right)\psi=\kappa^2\psi \tag{12}$$

式(12)是 Debye–Hückel 理论的基本关系式，可以积分如下。引入变量 x，其定义为：

$$x=r\psi \tag{13}$$

因此，式(12)可以写成

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\kappa^2 rx \tag{14}$$

现在我们来考虑将式(13)并入式(14)的左方，则

$$\frac{d\psi}{dr}=\frac{d(x/r)}{dr}=\frac{1}{r}\frac{dx}{dr}-\frac{x}{r^2} \tag{15}$$

和

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\frac{d}{dr}\left(r\frac{dx}{dr}-x\right)=r\frac{d^2x}{dr^2} \tag{16}^*$$

合并式(14)与(16)，得

$$\frac{d^2x}{dr^2}=\kappa^2 x \tag{17}$$

其通解是

$$x=A\exp(-\kappa r)+B\exp(\kappa r) \tag{18}$$

通过求微分，则不难证明之。此式中的 x 用它的定义式(13)替代，则

* 原文此式右方误为 $r^2\frac{d^2x}{dr^2}$ ——译者注。

$$\psi = \frac{A\exp(-\kappa r)}{r} + \frac{B\exp(\kappa r)}{r} \tag{19}$$

由于$r\to\infty$时，$\psi\to0$，显然$B=0$。

对A可求值如下。在无限稀释的极限情形下，亦即$\kappa\to0$时，带电质点周围的电势用一单独电荷的电势表示式描述之。初等物理指出，离电荷q的距离r处的电势为

$$\psi = \frac{q}{\varepsilon r} \tag{20}$$

当$\kappa\to0$时，式(19)与(20)必然会聚成同一数值；因此，A应等于q/ε。在低电势时，一球形质点周围电势的一般表示式可写成

$$\psi = \frac{q}{\varepsilon r}\exp(-\kappa r) \tag{21}$$

下一步，我们来考虑将此式用于在电场中移动的质点。从第二章我们当记得，与质点直接毗连的液层以与表面相同的速度移动。也就是说，不管在离表面一定距离处质点与流体间的相对速度为多大，表面上的相对速度总是零。我们不清楚的是：离表面的实际距离为多大时，在固定不动层与可动流体之间开始出现相对运动。这个分界面称为剪切面。虽然不知道剪切面的准确位置，对于光滑质点，估计它是在离实际质点表面二、三个分子直径之内。关于自溶液吸附的一些概念(例如§7.7)和关于Stern层的一些概念(§9.8)，分别从一般和特殊的角度对固定层提出了分子解释，并且指出关于固定层厚度的上述说法是合理的。此处最重要的是认识到剪切面确是发生在双电层里面，很可能其所在位置大体上相当于Stern面。我们把剪切面上的电势定义为ζ电势，而不是把Stern面与剪切面等同起来。ζ电势或许颇接近于Stern电势ψ_δ，而且肯定比表面上电势ψ_0小。这些不同电势的相对值如图11.2所示。

双电层里面的距离被认为是大还是小，这要看它们相对于

κ^{-1}的大小而定。例如在稀溶液中κ^{-1}很大，采用以双电层厚度为基准的相对值表示时，可以安全地认为剪切面与质点表面是重合的，即使用绝对单位表示，它也接近于质点表面。因此，当κ^{-1}很

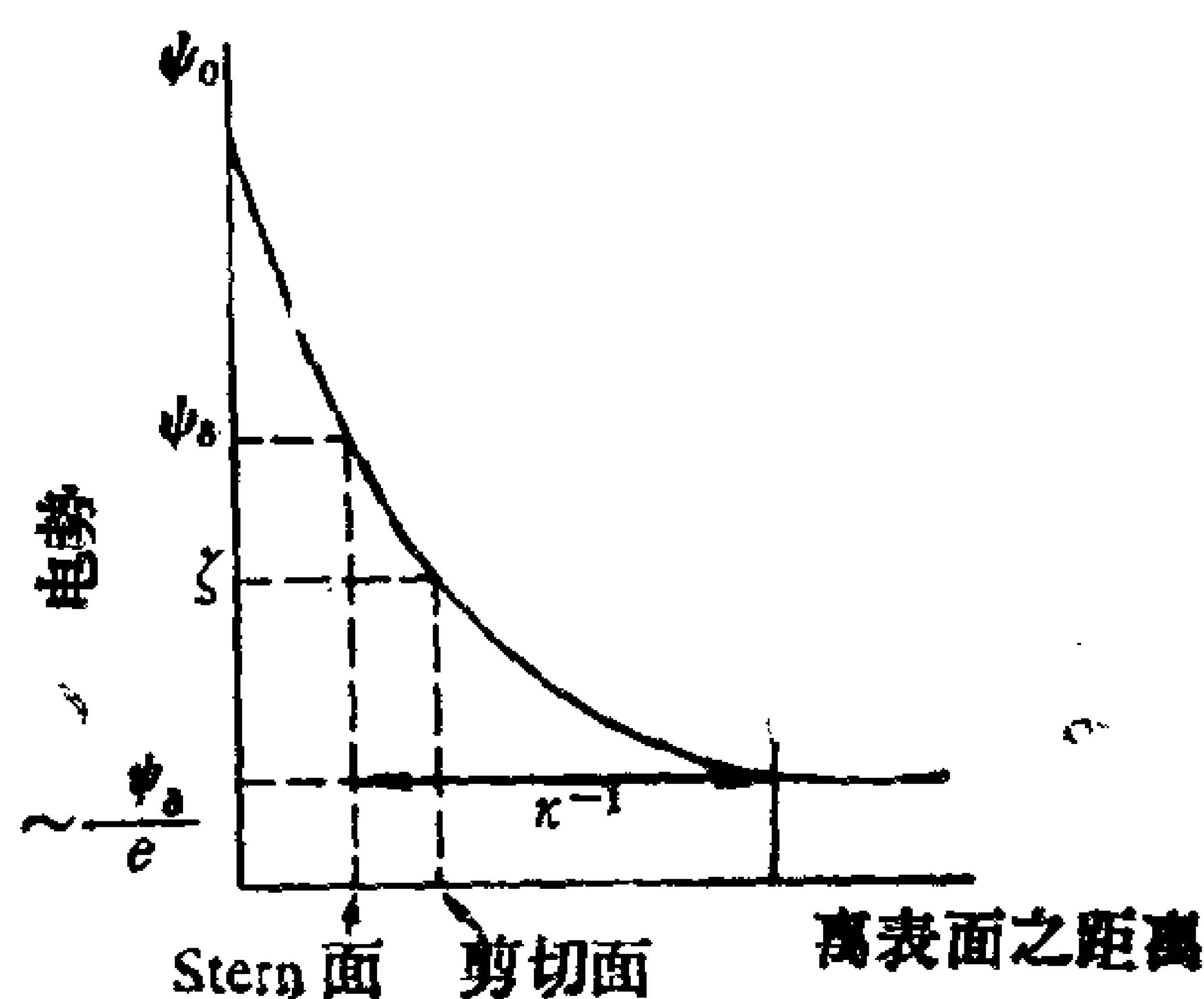


图11.2　各种有意义的双电层电势的相对大小

大(或κ很小)时，式(21)变成

$$\zeta=\frac{q}{\varepsilon R}\exp(-\kappa R) \tag{22}$$

R是质点的实际半径。

因为只有当κ很小时此结果才适用，所以指数项可以展开(附录A)而得出

$$\zeta\simeq\frac{q}{\varepsilon R}\frac{1}{\exp\kappa R}\simeq\frac{q}{\varepsilon R}\left(\frac{1}{1+\kappa R}\right) \tag{23}$$

这个结果也可以写成

$$\zeta=\frac{q}{\varepsilon R}\frac{\kappa^{-1}}{R+\kappa^{-1}} \tag{24}$$

它和下式是一样的：

$$\zeta=\frac{q}{\varepsilon R}-\frac{q}{\varepsilon(R+\kappa^{-1})} \tag{25}$$

最后这个结果很有意思，因为可以将其理解为是两个电势叠加之

和，其中一个电势是半径R的表面上电荷q引起的，第二个是半径为$R+\kappa^{-1}$的球上电荷$-q$引起的。这是带等量异号电荷的两个同心球间的净电势，两球半径相差值为κ^{-1}。这样一种情况对应于一个同心球电容器。同第九章一样，我们再次看到双电层表现为宛如一个特征间隔为κ^{-1}的电容器。

在研究了这种电容模拟之后，我们不再需要保留式(23)中指数的级数展开式中的第二项。目前，指出一点就够了，即对于小κR值，式(22)变成

$$\zeta=\frac{q}{\varepsilon R} \tag{26}$$

自此项结果解出q并代入式(6)中，我们得到

$$u=\frac{\varepsilon\zeta}{6\pi\eta} \tag{27}$$

这个关系式称做Hückel公式，对其可能有的用处不应忽视。在整个九、十两章中，我们讨论了一带电质点周围的电势。式(9.2)提供了根据决定电势离子的浓度对表面上电势ψ_0求值的方法。由于Stern层中离子的吸附，ψ_0用作为扩散双电层最里面处的电势可能不是合适的值。虽然ζ不一定等于ψ_0，但它仍然是个相当重要的量。

更为精细的理论指出，对于球，当κR低于0.1左右时，式(27)是成立的。这对式(27)在水体系中的适用性带来了相当严格的限制，因为对$R=10^{-6}$厘米来讲，1-1价电解质的相应浓度约为$10^{-5}M$。但在非水介质中离子浓度可以很低，此项结果显得格外重要。

下一个要考虑的问题是：在κR不小的情况下，u与ζ间的关系。

§ 11.4 大κR值与ζ电势

在这一节中，我们来考虑双电层厚度与表面的曲率半径相比

远小得多的那种情况。只要曲率半径R比κ^{-1}大得多，下面的推导不受质点几何形状的限制。造成这种情况，可以是使κ^{-1}很小（亦即κ很大），即相当于涉及较高的电解质浓度；或者是和平表面、或曲度小的表面打交道。对我们来讲，考虑一个平表面较为方便，但所得结果对于乘积κR大的任何情形都同样适用。

如图11.3所示，让我们来考虑面积为A，厚度为dx的一体积元，它离平表面的距离为x。

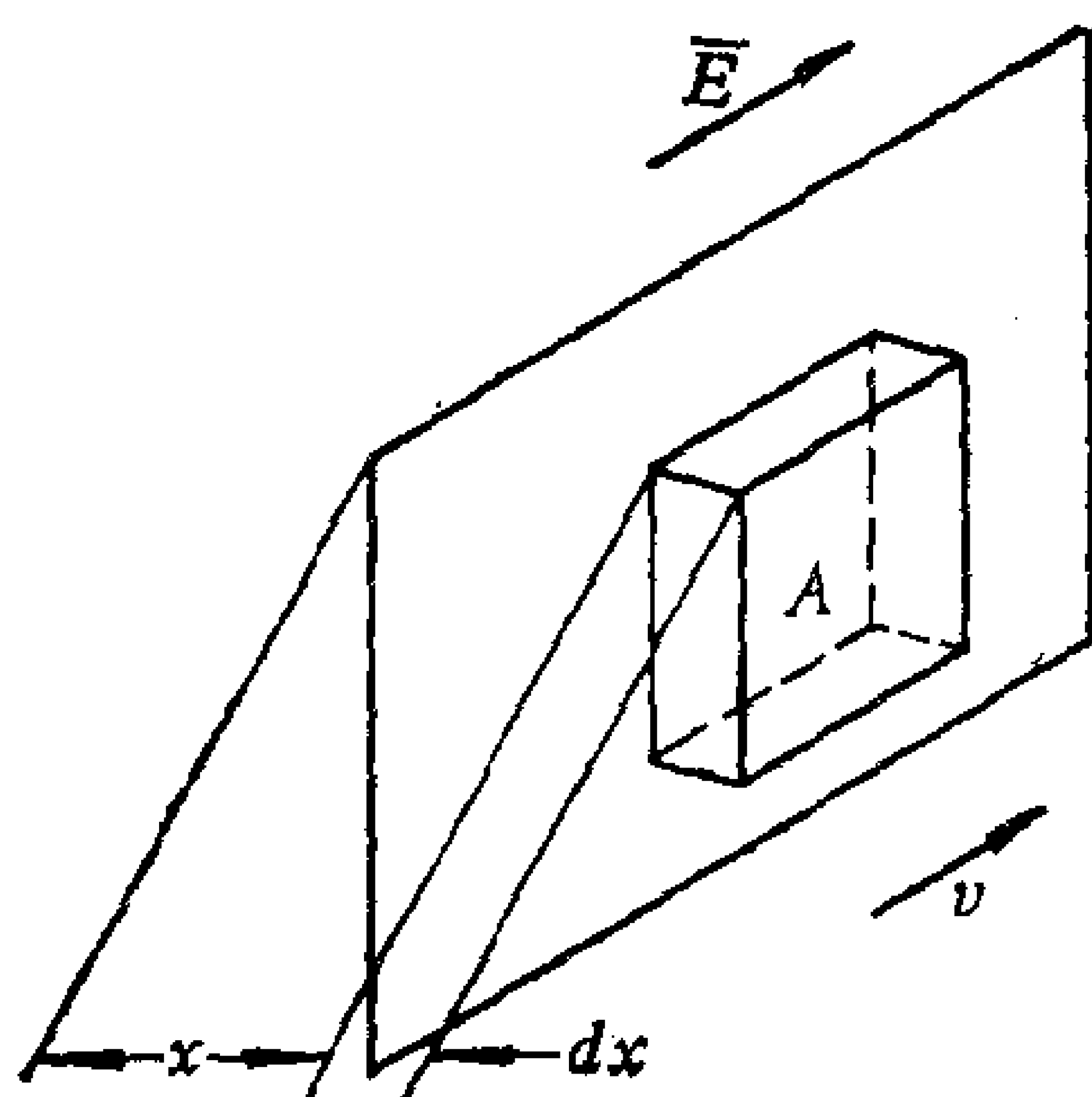


图11.3 在一平面壁邻近的溶液中某一体积元的位置*

作用于最靠近平表面的那个面上的粘性力可表示为

$$F_x = \eta A\left(\frac{dv}{dx}\right)_x \tag{28}$$

而作用于离平面较远的那个面上的力为

$$F_{x+dx} = \eta A\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x+dx} \tag{29}$$

在这些式子中，v是质点与周围介质间的相对速度。因此，式(28)和(29)之差等于作用于此体积元上的净粘性力：

---

* 原文图中画出的$\overline{E}$和v的方向与面积A垂直，不妥。现已订正——译者注。

$$F_{粘} = \eta A\left[\left(\frac{dv}{dx}\right)_{x+dx} - \left(\frac{dv}{dx}\right)_x\right] \tag{30}$$

利用式(2.29)，可以把$(dv/dx)_x$同$(dv/dx)_{x+dx}$联系起来，于是式(30)变成

$$F_{粘} = \eta A \frac{d^2v}{dx^2} dx \tag{31}$$

在稳态条件下，有一大小相等、方向相反的力作用于此体积元上，这是由于电场作用于体积元中含有的离子所致。作用于这些离子上的力等于电场强度与总电荷量的乘积，而总电荷量等于电荷密度ρ乘以体积元的体积大小。于是

$$F_{电} = \overline{E}\rho A\, dx \tag{32}$$

Poisson 公式[式(9.40)]现在可以用来代替ρ，而得到

$$\rho = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\nabla^2\psi = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d^2\psi}{dx^2} \tag{33}$$

式中的第二项结果特别适用于平表面的邻近区域，而ψ是离表面距离x处的电势。

令式(31)与(32)相等，再将式(33)代入，经简化后得出下式：

$$\eta\frac{d^2v}{dx^2} = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\overline{E}\frac{d^2\psi}{dx^2} \tag{34}$$

采用某些假设，此项结果可以积分两次而得出v与ψ间的关系。

通过假设靠近表面处的η与ε都是常量，对式(34)即可实行积分。在§11.8中我们再回过来讨论这项假设。作此假设后，式(34)可以写成

$$\frac{d}{dx}\left(\eta\frac{dv}{dx}\right) = -\frac{\overline{E}}{4\pi}\frac{d}{dx}\left(\varepsilon\frac{d\psi}{dx}\right) \tag{35}$$

对于这种形式，不难找到第一次积分结果是

$$\eta\frac{dv}{dx} = -\frac{\varepsilon\overline{E}}{4\pi}\frac{d\psi}{dx} + C_1 \tag{36}$$

对积分常数C_1求值，应注意到在离表面很大距离处的dv/dx以及$d\psi/dx$都应等于零；所以，$C_1=0$。

得到的式子再次积分很容易，其积分上下限是：(a)在剪切面处，$\psi=\zeta$和$v=0$；(b)在双电层的外部边界处，$\psi=0$和v等于观测到的质点移动速度。于是

$$\eta\int_{v}^{0}dv=-\frac{\varepsilon\overline{E}}{4\pi}\int_{0}^{\zeta}d\psi \tag{37}$$

或

$$\eta v=\frac{\varepsilon\overline{E}\zeta}{4\pi} \tag{38}$$

用电泳淌度来表示，式(38)可写成

$$u=\frac{v}{\overline{E}}=\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta} \tag{39}$$

式(39)称作Helmholtz-Smoluchowski公式。在推导此式时，未对双电层的实际结构作任何假设，但是Poisson公式可以应用，而且η与ε的体相值可以用在双电层内部。业已证明，κR值大于100左右时，这个结果是成立的。

我们现在所处的地位是：有了两个式子——式(27)与(39)，可用来表示质点淌度(实验量)与ζ电势(有重要理论意义的量)间的关系。对这种情况还可以加以概括，因为可以注意到，Hückel公式和Helmholtz-Smoluchowski公式皆可写成

$$u=C\frac{\varepsilon\zeta}{\eta} \tag{40}$$

式中C是常数，其数值取决于κR的大小。对于κR值很大和很小这两种极限情形，C值变得和κR无关：

1. 当$\kappa R<0.1$：

$$C=\frac{1}{6\pi} \tag{41}$$

2. 当$\kappa R>100$：

$$C = \frac{1}{4\pi} \tag{42}$$

考虑到在这两种极端情形下质点周围的电场情况有很大的不同——如同图11.1中示意说明的那样，那么对于在这两种极限情形下得到不同的结果就不足为奇了。

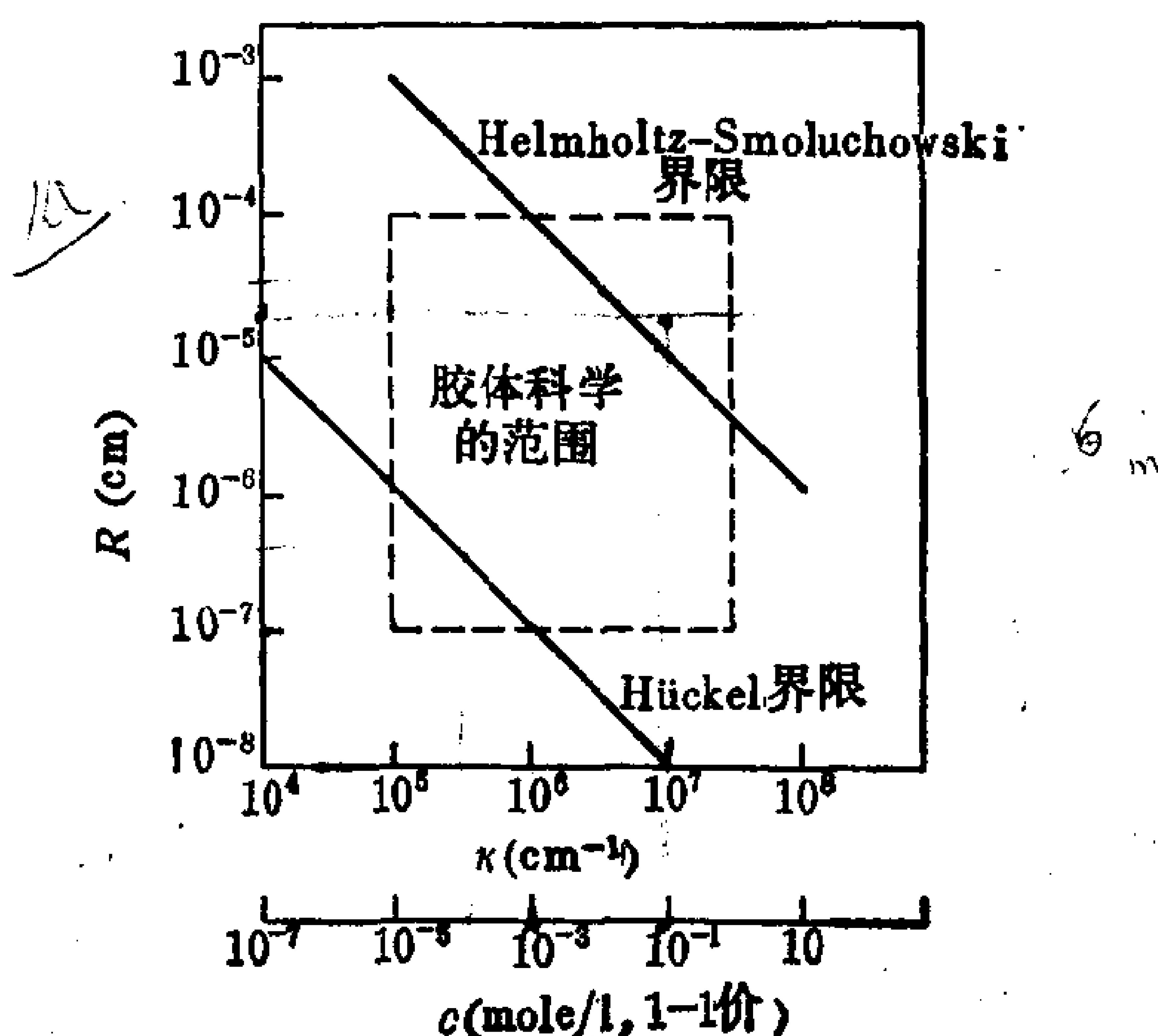


图11.4 用质点半径和1-1价电解质浓度表示时，水基胶体体系的大多数研究所处的范围。对角线表示Hückel公式与Helmholtz-Smoluchowski公式的应用界限（引自Overbeek[5]）。

剩下的主要问题，是胶体化学中所考虑的许多体系和这两种极限情形都不相符合。这种状况总结在图11.4中，图中画出了质点半径以及和不同的 κR 值相对应的1-1价电解质浓度值。很明显，有很大的一个质点大小和(或)电解质浓度区域，对这个区域Hückel公式和Helmholtz-Smoluchowski公式都不能用来自淌度的实验值求算ζ电势。κR 为中间值时 ζ 与 u 间的关系是下一节要讨论的主题。

§11.5 ζ电势：球形质点的一般理论

从前几节显而易见，对电泳淌度的了解牵涉到第二章中讨论的流体流动现象以及第九章中讨论的双电层电势。在这二处，我们看到理论结果取决于为描述所考虑的体系的边界条件而选择的几何形状。当这两个题目结合在一起来讨论电泳时，这一点仍旧是正确的。如同第二章和第九章中的情形一样，对于所出现的各种微分方程，只有相当简单的几何体才可能求解，其中以球最为突出。

对于球形和棒形质点，一般的电泳问题已得到解答；对于无规线团，解具有更大的近似性。在这一节中，我们的注意力将只限于球体，虽然在 κR 值很大的极限情形下得出的结果，即 Helmholtz-Smoluchowski公式和质点形状无关。在一般理论中，质点的导电性是必须考虑的参数之一。我们将只讨论不导电的球的情形。实验上业已证明，汞滴(它的 κR很大)遵守式(39)，虽然汞作为导体，全面理论预示汞滴应表现为淌度是零。对这种反常现象的解释是：金属滴表面变得充分极化，足以阻止住电流通过质点。因此，甚至一个金属质点可以表现为绝缘体，由此说明我们选择不导电的质点作为模型供讨论之用是正确的。

此外，我们将只考虑胶体浓度很小的情形，这样胶体-胶体相互作用可忽略不计。我们还假定用 Gouy-Chapman 理论可以充分描述双电层的扩散部分。由于剪切面多少是和 Stern 面重合一致的，所以我们关心的是双电层的扩散部分，而不是Stern 层(此处发生特性吸附)。Stern 层中的特性吸附可以对 ζ 电势本身产生很大的影响，但对于确定 u 和 ζ 间的关系来说，它并不重要。Gouy-Chapman 理论忽略了电荷的实际的不连续性，并且还遇到对Poisson-Boltzmamn方程的反对意见(参看 §9.5)。已有大量的研究工作，这些工作致力于绕过这些限制因素或者是估算因用了

它们而引入的近似程度。Overbeek与Wiersma[8]正确地指出：对理论引入一、二项校正，但同时却忽略了多半属于同一量级的其他近似处理，这样做是徒劳的。他们指出，更为安全的做法是采用比较简单的理论，同时记住结果带有半定量的性质。

通过假设外电场(因胶体质点之存在发生变形)和双电层电场是加和的，D.C.Henry推导出淌度的下述表示式：

$$u=\frac{\varepsilon}{4\pi\eta}\left(\zeta+5R^5\int_\infty^R\frac{\psi}{r^6}dr-2R^3\int_\infty^R\frac{\psi}{r^4}dr\right) \tag{43}$$

其中，r是离质点中心的径向距离。要展开式(43)，必须知道ψ和r的函数关系。如果对ψ不是采用比较简单的表示式，则得到的式子在数学上难于处理。为此，我们可以利用式(19)表示的Debye-Hückel近似式，但在进行下去之前，最好用同前面有些不同的方式求出此式中的常数值。

我们回到球形质点的Poisson-Boltzmann公式的解，即式(19)，并且$B=0$：

$$\psi=\frac{A\exp(-\kappa r)}{r} \tag{44}$$

在目前的推导中，我们想到通过$r=R$时$\psi=\zeta$来求算A。因此

$$A=R\zeta\exp(\kappa R) \tag{45}$$

并且式(44)变成

$$\psi=\frac{R\zeta}{r}\exp[-\kappa(r-R)] \tag{46}$$

合并式(43)与(46)，经积分得到下面的结果

$$u=\frac{\varepsilon\zeta}{6\pi\eta}\left\{1+\frac{1}{16}(\kappa R)^2-\frac{5}{48}(\kappa R)^3-\frac{1}{96}(\kappa R)^4+\frac{1}{96}(\kappa R)^5-\left[\frac{1}{8}(\kappa R)^4-\frac{1}{96}(\kappa R)^6\right]\exp(\kappa R)\int_\infty^{\kappa R}\frac{e^{-t}dt}{t}\right\} \tag{47}$$

式(47)叫作Henry公式。应该指出，公式的推导基于两项

专门的假设：(a)离子雾在外电场作用下没有变形；和(b)电势很低，因此写成 $e\psi/kT<1$ 是合理的，它相当于要求 $\psi<25mV$(见§9.2)。还应该注意，在 $\kappa R\to 0$ 的极限情况下，式(47)还原为 Hückel 公式；在 $\kappa R\to\infty$ 的极限情况下，它还原为 Helmholtz-Smoluchowski 公式。因此，此一般理论进一步证实了在讨论图11.1时引入的概念，即就大质点和小质点而言，质点周围电场的畸变度是全然不同的。式(40)中的 C 有两种数值，是这种差别的直接后果。图11.5(a)表示按照 Henry 公式，常数 C 是怎样随 κR(用对数标度表示)变化的。

我们在前面指出过，胶体化学中所考虑的许多体系牵涉到中间大小的 κR 值，所以 Henry 公式填补了一项重要的空白。同时，它明显地引入附加的限制：低电势和未变形的双电层。一个相当重要的题目是：伴随着质点的移动，双电层出现**实际**的变形。这种变形的结果称做松弛效应，已经知道它们对于简单电解质的导电性是很重要的。因此，剩下来要讲的是考虑胶体体系中的松弛效应。

因为带电质点和它的离子雾朝相反方向移动，正电荷中心与负电荷中心不相重合。如果去掉外电场，这种不对称性经过一段时间会消失，它叫做松弛时间。因此，除了胶体与其离子雾相互之间逆向移动(它称做延迟效应)这一点外，对移动还存在着第二种抑制作用，它是变形的离子雾作用于质点上的拉力引起的。因此，延迟作用与松弛作用都起源于双电层，但它们表示离子雾的两种不同的后果。至今我们所讨论过的理论都正确地把延迟作用包括了进去，但松弛效应还没有包括在迄今考虑过的任何模型中。

许多研究工作者已在着手解决松弛问题。因为涉及到的数学很复杂，计算机的利用大大促进了这一研究领域。第九章末提到的 Loeb 等[6]报告了，在具体考虑了松弛作用后，淌度问题的一些数值解的结果。图11.5(b)总结了在1-1价电解质情形下从这些研究得出的某些结果。图中各条曲线对应于25℃时 ζ 电势值为

25.7，51.4，77.1和102.8mV。可以注意到，对求算这些曲线所根据的理论而言，不再受低电势的限制。从图显然可以看到，当$\zeta<25$mV时不论κR值为多大，松弛效应无足轻重；在κR值很大和很小的极限情形下，与ζ值大小无关，松弛效应亦可忽略不计。也就是说，在中间的κR值与大的电势，松弛作用引起的流动阻力最大。

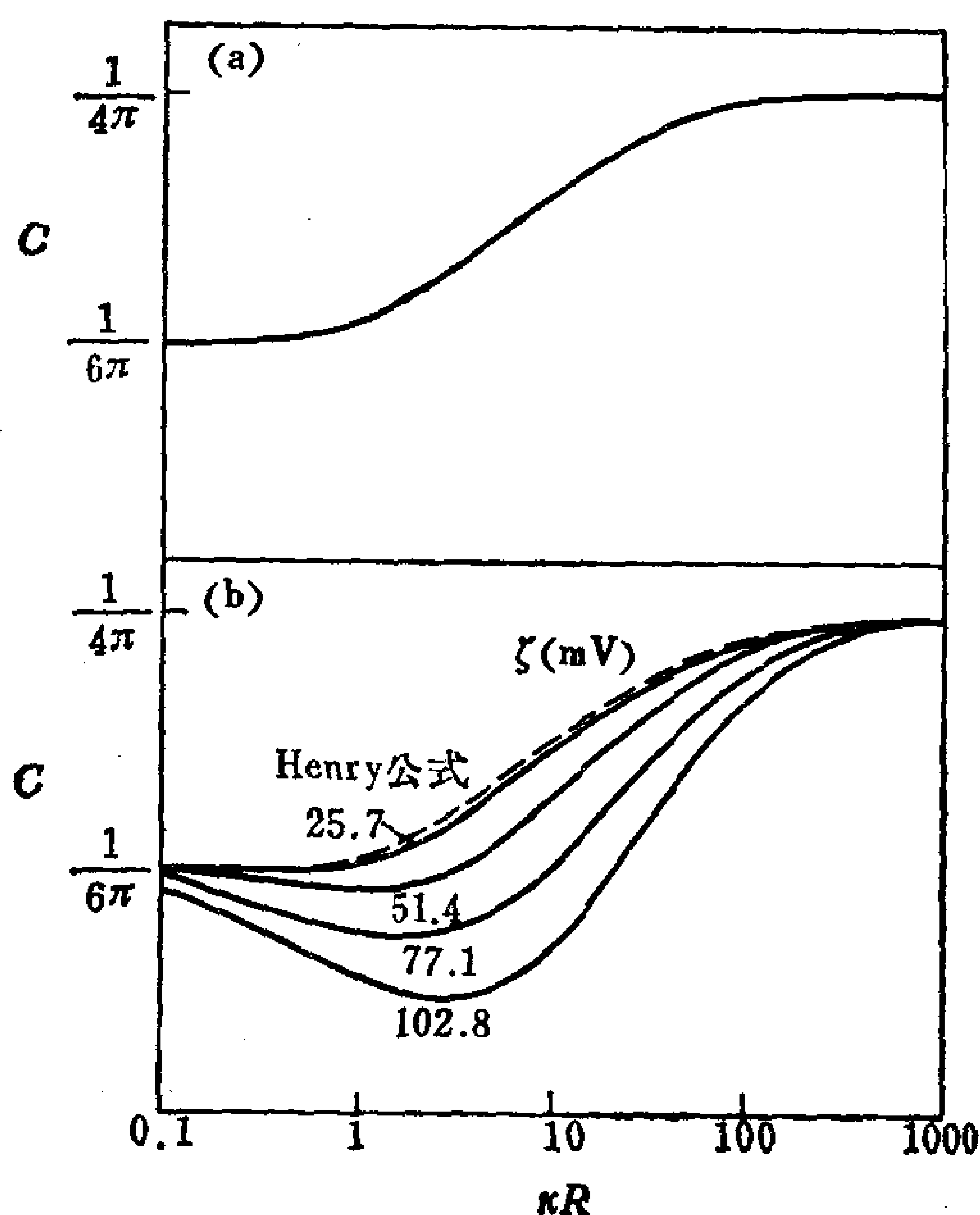


图11.5 式(40)中的常数C随R(对数标度)的变化
(a)在低电势下，按照Henry公式；(b)在各种电势下。
[数据引自P.H.Wiersma, A.L.Loeb, and J. Th. G. Overbeek, *J. Colloid Interface Sci.* 22:78(1966).]

当固定ζ、以电解质的价作为可变参数时，将C对κR作图，则得出一组曲线，其外观和图11.5(b)中所示那些曲线定性地相似。在此情形下，可看到松弛效应随反离子价而增大。当和大离

子电号相同的那些小离子的价增加时，松弛效应导致淌度值（在ζ恒定时）比 Henry 公式预示的来得高。

在这一节中，我们考虑了在中间大小的κR值，很大范围的ζ值以及各种可能的离子价等情况下u与ζ间的关系。可以看到，这种关系十分复杂，只是在 Hückel 极限和 Helmholtz-Smoluchowski 极限时才不然。当质点大小和电解质浓度条件使得其中某个极限显然可以应用时，从淌度实验值可以明确求出ζ电势。Helmholtz-Smoluchowski 极限不受质点形状的限制。Hückel 公式同样是意义明确，不过它要求质点是球形的，并且如上所述，使此式成立的情况对水胶体不太适用。对于中间大小的质点，其κ和R为确定的已知值和已知ζ很小时，则 Henry 公式[或图11.5(a)]可以用来自淌度的测量结果求出ζ值。但是，随着体系的复杂性(亦即较高的电势，混合电解质的价等)在增加，自淌度实验值求算ζ的实际可能性变得越来越微弱。在这些情况下，精确的实验结果最好是用淌度表示，而相应的ζ值只是一种近似表示。

§11.6 电　渗

在本章所有前面几节中，我们一直把注意力集中在电泳上。我们已经看到，只要体系遵守一个易于处理的模型所做的假设，则自电泳淌度的测量结果，能够测定剪切面上的电势。在我们的讨论中有一个引人注目的特点，即在电泳测量的ζ值和用另一个方法测定的电势值之间缺少比较，其原因有两方面：

1. 测量ζ的其他一些方法是依赖于与电泳相关连的同一组假设，因而它们并不构成独立的测定。
2. 剪切面在双电层里面所处位置的不确定性，使得难以把ζ和其他的双电层电势，例如知道决定电势离子的浓度而确定的ψ_0[参看式(9.2)]相联系起来。

在这一节中我们将叙述电渗，下一节则介绍流动电势。这两个电动方法也可以求出ζ，但存在上述第一条缺点。在§11.8中我们将很详细地考察剪切面的位置，它是第二条缺点的实质。

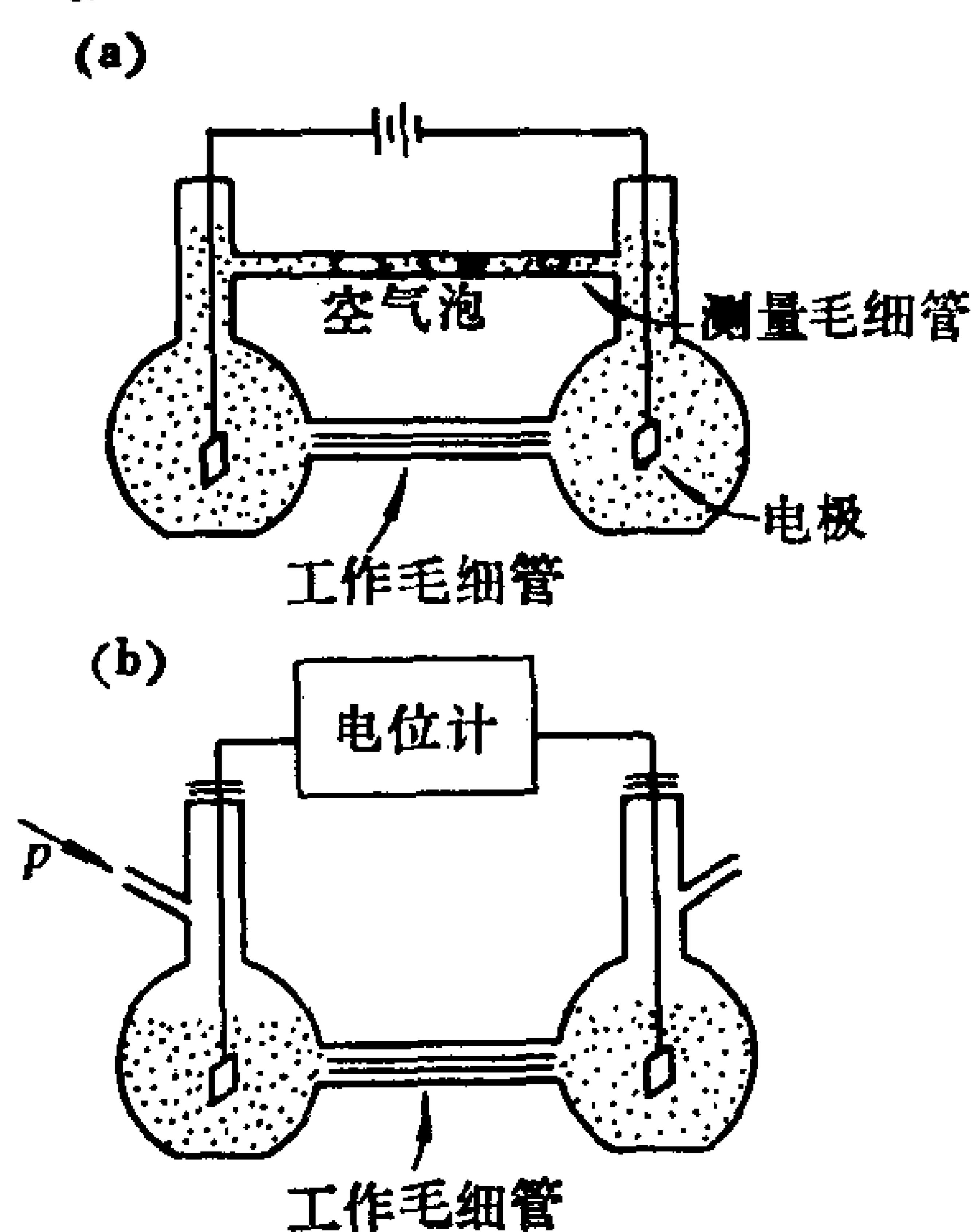


图11.6 用于测量(a)电渗和(b)流动电势的装置示意图

前面我们曾定义电动现象为某个带电表面和与其相关连的双电层之间相对运动所产生的结果。在电泳中是分散相移动，连续相则（或多或少）保持固定不动。很显然，某表面与其双电层之间所要求的相对运动也可以是使电解质溶液流经一静止的带电壁而造成的。和电泳成互补的是电渗和流动电势。后两种测量彼此间的差别如下：(a)在电渗中，是外加电势引起溶液流动；(b)在流动电势中，通过施加一压强使溶液流动，其结果是诱导产生出一电势。因此，在电渗和流动电势中因与果互换位置。

图11.6(a)中所示电渗装置由两个平行的毛细管组成，管之每一端与电解质溶液的贮液瓶相连。其中一根毛细管是工作毛细管，它的每一端装有可逆电极，而测量毛细管中有一空气泡，以指示流体的位移。电渗现象起源于工作毛细管中的玻璃-溶液界面。玻璃以外的物质也可以用这个方法研究。一项特别有用的变动，是用无法制作成圆管的粉末材料做成的塞来代替毛细管。为了讨论方便，我们将继续就毛细管进行讨论。从下面的讨论即可明白同样的分析应用于塞时的条件。

当电场施加于工作毛细管的两端时，双电层离子开始移动，

并且很快就到达稳态速度。处于稳态时，电作用力与粘性力H相平衡。介质作用于离子上的力等于离子作用于介质上的力，唯方向相反；结果是，液体也到达一稳态速度。流体相对于壁的切向位移规定了剪切面，此剪切面处的电势等于ζ。

虽然 Helmholtz-Smoluchowski 公式是根据电泳淌度导出的，显然它同样适用于电渗，因为双电层的一部分相对于另一部分发生位移对二者是共同的。例如，图11.3可以看作是对电泳或者电渗的图示说明。Helmholtz-Smoluchowski 公式的条件，即R比κ^{-1}大得多，显然适用于宏观尺寸的毛细管。我们在前面指出过，只要κR大，Helmholtz-Smoluchowski 公式对非球形质点的电泳是适用的；同样的逻辑推理，使得式(39)既可以用于圆柱形毛细管，也适用于不规则形状的孔。这后一种适用性使得在象图11.6(a)所示的那种装置中，可以用物质的多孔性塞代替形状确定的毛细管。

式(39)因此可以用来表示毛细管壁上的电势与电渗流动速度间的关系。式(39)两边都乘以毛细管的截面积，则得到单位时间内液体的移动体积V：

$$V = vA = \frac{\varepsilon\zeta \bar{E} A}{4\pi\eta} \tag{48}$$

现在让我们把欧姆定律用于毛细管。电场与电流I及电解质溶液电导率k的关系如下：

$$\bar{E} = \frac{I}{Ak} \tag{49}$$

此结果可以代入式(47)而得出

$$V = \frac{\varepsilon\zeta I}{4\pi\eta k} \tag{50}$$

这个公式使得ζ值可以从测量流经毛细管的容速而求得；容速则通过观察图11.6(a)中测量毛细管里空气泡的位移速度来测量。

上面式子是我们遇到的第一个方程，其中有电导率在起作用。关于这个量的麻烦之处是：它是体相溶液的一项性质，而我们在这里考虑的效应正好是作为一带电壁附近离子的不均匀分布的结果而出现的。因此，研究分析双电层中离子所带的电流是必不可少的。为此，电流可以写成两项贡献之和：

$$I = I_b + I_s \tag{51}$$

式中，下标是指体相贡献项（下标 b）和表面贡献项（下标 s）。式(49)可以用来替代 I_b，并且以 πR^2 作为半径 R 的圆毛细管的面积。对于表面层携带的电流，可以写出类似的式子。这时，体相电导率替换为表面电导率，截面积用毛细管周长来代替。经这些替换后，式(51)变成

$$I = \bar{E}(\pi R^2 k_b + 2\pi R k_s) = \bar{E}A\left(k_b + \frac{2k_s}{R}\right) \tag{52}$$

按照这个关系，式(48)中的乘积 $\bar{E}A$ 应替换为

$$\bar{E}A = \frac{I}{k_b + 2k_s/R} \tag{53}$$

从而得出

$$V = \frac{\varepsilon\zeta I}{4\pi\eta(k_b + 2k_s/R)} \tag{54}$$

应注意到，表面电导校正项的重要性随 R 减小而增加，当 $R \to \infty$ 时即告消失。式(54)还提出，在只是 R 可以变动，在其他方面全都相同的一组毛细管中研究电渗作用，可以求出 k_s 的数值。最后，对表面电导之校正使式(50)扩展为(54)，这时明确假设对象是个圆柱毛细管。用多孔塞做的实验对表面电导的校正，不能用式(54)，但表面电导的影响随孔径减小而增加这一定性结论在这种情况下也是成立的。

前已指出，电渗与流动电势非常相似。因此，下面我们将讨论这后一种电动现象。

§ 11.7 流动电势

图11.6(b)是可以用来测量流动电势的装置示意图。同电渗的情形一样，在多孔电极之间的毛细管可以换成粉末材料的塞。施加于毛细管两端的压差 p 使溶液流过毛细管，从而使双电层在活动相中的那部分离开固定部分作切向移动。

在第二章中导出的关于流体流过毛细管的那些关系式可以用于此种情况，步骤如下：

1. 在半径为 R，长度为 l 的毛细管中，半径 r 的圆柱壳的速度用式(2.35)表示：

$$V = \frac{p}{4\eta l}(R^2 - r^2) \tag{55}$$

2. 此圆柱壳体积元引起的容速用式(2.36)表示：

$$\frac{dV}{dt} = \frac{p}{4\eta l}(R^2 - r^2)2\pi r dr \tag{56}$$

3. 伴随此体积元的电流为

$$dI = \rho\frac{dV}{dt} = \frac{\rho p}{4\eta l}(R^2 - r^2)2\pi r dr \tag{57}$$

其中 ρ 是电荷密度。

4. 其次，变换一下变数是有益的。我们用从剪切面算起的距离 x 来替代 r，即

$$x = R - r \tag{58}$$

通过这种替换，式(57)变成

$$dI = -\frac{\rho p}{4\eta l}(2Rx - x^2)2\pi(R - x)dx \tag{59}$$

我们的具体兴趣所在是毛细管壁附近的区域，即 $x \ll R$。在这个区域，式(59)可以近似地写成

$$dI \simeq -\frac{\rho\pi p}{\eta l}R^2 x dx \tag{60}$$

5. 用式(9.40)替换 ρ，则

$$dI = \frac{\varepsilon p R^2}{4\eta l}\frac{d^2\psi}{dx^2}x dx \tag{61}$$

6. 在圆柱体的半径范围内积分 x，得出毛细管携带的总电流。用分部积分法得到

$$I = \frac{\varepsilon p R^2}{4\eta l}\left(x\frac{d\psi}{dx}\bigg|_0^R - \int_0^R \frac{d\psi}{dx}dx\right) = \frac{\varepsilon p R^2 \zeta}{4\eta l} \tag{62}$$

因为 $x=0$处 $\psi=\zeta$，$x=R$ 处 $\psi=d\psi/dx=0$。

式(62)算出的量称为流动电流，它完全是由于双电层的可动部分相对于双电层静止部分的净位移引起的。合并式(52)与(62)，即得出伴随此电流的电场：

$$\bar{E} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta}\left(\frac{1}{k_b + 2k_s/R}\right)\frac{p}{l} \tag{63}$$

若式(63)的两边都乘以毛细管长度 l，则得到测量电极间的电势差，即流动电势 Φ 为

$$\Phi = \frac{\varepsilon\zeta p}{4\pi\eta(k_b + 2k_s/R)} \tag{64}$$

对流动电势推导出式(64)和对电渗推导出式(54)，其条件相似，因为每个式子都适用于 κR 很大的情形。在R很大的极限情况下，比较式(54)与(64)，则表明

$$\frac{\Phi}{p} = \frac{V}{I} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta k} \tag{65}$$

两个不同的电动比值(Φ/p 和 V/I)通过式(65)而联结在一起，这是 L.Onsager(1968年诺贝尔奖金获得者)提出的极为普遍的互易性定律的一个实例。在非平衡热力学中，Onsager关系的一般理论

是一个重要课题，而式(65)是 Onsager 关系的一例。

将式(65)所示关系用于计算时，采用正确的单位至为重要。证明式(65)中每一项的量纲相同，最简易的方法是所有的量都用 CGS 单位表示(见表9.1)：

1. 对于 V/I 而言：

$$\frac{\text{厘米}^3\cdot\text{秒}^{-1}}{\text{静电单位}\cdot\text{秒}^{-1}}=\text{厘米}^3\cdot\text{静电单位}^{-1}$$

2. 对于 Φ/p 而言：

$$\frac{\text{静电伏特}}{\text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2}}\times\frac{1\text{达因}}{\text{克}\cdot\text{厘米}\cdot\text{秒}^{-2}}\times\frac{1\text{尔格}\cdot\text{静电单位}^{-1}}{\text{静电伏特}}\times$$

$$\frac{\text{克}\cdot\text{厘米}^2\cdot\text{秒}^{-2}}{\text{尔格}}=\text{厘米}^3\cdot\text{静电单位}^{-1}$$

3. 对于 $\zeta/\eta k$ 而言：

$$\frac{\text{静电伏特}}{(\text{达因}\cdot\text{厘米}^{-2}\cdot\text{秒})(\text{欧姆}^{-1}\cdot\text{厘米}^{-1})}$$

$$\times\frac{\text{达因}\cdot\text{厘米}\cdot\text{静电单位}^{-1}}{\text{静电伏特}}\times\frac{\text{伏特}\cdot\text{安培}^{-1}}{\text{欧姆}}\times\frac{\text{安培}\cdot\text{秒}}{\text{库仑}}$$

$$\times\frac{\text{静电单位}\cdot\text{厘米}^{-1}}{\text{静电伏特}}\times\frac{1\text{静电伏特}}{300\text{伏特}}\times\frac{1\text{库仑}}{3\times10^9\text{静电单位}}$$

$$=\text{厘米}^3\cdot\text{静电单位}^{-1}$$

在25℃的水溶液中，式(54)变成

$$\frac{V}{I}=7.8\times10^{-9}\frac{\zeta}{k} \tag{66}$$

式中，ζ 用毫伏表示，I 用毫安、k 用欧姆$^{-1}$·厘米$^{-1}$、V 则用每秒立方厘米数表示。对于25℃的水，式(64)成为

$$\frac{\Phi}{p}=10^{-6}\frac{\zeta}{k} \tag{67}$$

p 用毫米汞柱表示，Φ 与 $\backsim$ 用同一单位表示。电导率亦可写为

$$k = \frac{c\Lambda}{1000} \tag{68}$$

c 是电解质溶液的当量浓度，Λ 是当量电导。例如，$10^{-3}M$ NaCl 的 Λ 约是126厘米²/当量·欧姆($cm^2eq^{-1}ohm^{-1}$)，$k=1.26\times10^{-4}$ 欧姆$^{-1}$·厘米$^{-1}$($ohm^{-1}cm^{-1}$)。因此，若有1.0毫安的电流流过一电渗装置，对 ζ 电势为50毫伏的表面而言，液体移动的容速约为11厘米³/小时。在同一电解质浓度和同一 ζ 值时，外加压强为760毫米汞柱，产生的流动电势约为300毫伏。

烃的电导率可以比水溶液低许多个数量级，所以高压抽吸这些物料所产生的流动电势可以是十分惊人的。在这样的高电压下有打火花的危险，再加上这些物质的易燃性，使得石油工业成为流动电势具有重要应用的领域。例如，汽油(未处理过的汽油的电导率可低至10^{-14}欧姆$^{-1}$厘米$^{-1}$)的泵输送装置必须接地。此外，已研制出很多种溶于有机相的电解质作为石油的抗静电添加剂。四异戊基苦味酸胺和二异丙基水杨酸钙是这些化合物中的两个例子。在这方面原油与精炼油相比，麻烦要少些，因为原油含有氧化产物、沥青烯等等，它们使得原油具有天然的导电性。

在§11.6的一开始，讲述了自电泳测得的 ζ 值和用其他电动方法测得的 ζ 值进行比较的问题。已经做了足够多的实验，在我们讨论过的电动方法中，至少就其中的两种方法进行了比较，对于用这些不同方法测出的 ζ 的自相一致性是无可怀疑的。但是，不能保证自相一致的 ζ 电势是正确的。一致性只是意味着，ζ 是通过自相一致的一组近似处理从实验量引出来的。但是应该强调指出，在剪切面上存在一个电势——它在我们讨论过的对各种电动现象的分析中是共同遇到的成分，是这些实验观测所完全证明了的。

为使不同的电动测量方法测出的 ζ 值间的比较是有根据的，必须满足两个条件：(a)松驰作用和表面电导的效应必须很小或

者是考虑在内，和(b)就所比较的一切情形而言，剪切面划分的双电层必须是可以相比拟的。电渗与流动电势相比较时，上述第二项限制实际上不成为问题，因为原则上同一根毛细管能够用于这两种实验中。但是，要获得具有相同表面的毛细管和移动的质点，可能不是容易做到的。使质点与毛细管可以相比较的一种手段，是将二者都覆盖上一层吸附蛋白质。这种方法使得不同基底间的差异消失，即每个基底的表面特性完全决定于吸附的蛋白质，这是桩实验事实。这种技术还允许对蛋白质使用微电泳，因为已经证明吸附的蛋白质和溶解的蛋白质具有近乎相同的淌度。

§11.8 剪切面

剪切面乃是双电层里面的某个位置，各种电动现象所测量的，即为此位置上的电势。我们在第九章中看到，双电层是怎样从一带电壁开始向外部延伸的。离壁任一距离处的电势，原则上可以通过壁上的电势和溶液中的电解质含量表示之。从电动现象的观点来看，问题是剪切面位置离界面有多远？

剪切面的确实存在，意味着在所考虑的体系的液相里面有某种很有趣的特性。至今我们在对所有电动现象的讨论中，一直假设介质的粘度是其体相值，直到剪切面为止。此外曾含蓄地假设，在剪切面处粘度突然变成无限大。

此刻，回想一下图7.11和那里的讨论是适宜的。在那种情况下，我们看到：在一界面附近，各项性质通常是从毗邻相中某一相的特征值变为另一相的特征值。此项变化发生在与界面相垂直的某段距离 τ 上。在目前的讨论中，粘度是我们关心的性质，剪切面而不是界面本身，是所要考虑的边界。我们迄今所考虑的模型已经暗示，粘度跃变为无限大是如此锐利分明，以致 τ 实质上为零。从分子观点，这样一种突然的跃变是极为不实际的。η 在和分子尺寸相差不大的距离上逐渐变化，则是现实得多的模型。

考虑到这些概念，显然我们最好是考虑一个剪切区，而不是一个剪切面。尽管我们仍旧要谈到剪切“面”，但这个名词的使用不是指具有零厚度这种数学含义，而是第七章中更为广义的理解。

考虑到η的增大有一定的距离，本章前面几节中导出的表示式应如何加以修改？答案是：作为双电层里面的粘度，η必须写成位置的函数。我们讨论这种变化的目的，不是去详细考察朝此方向已经做出的努力，而是为了更好地了解ζ和扩散双电层最里面处电势间的关系，以及更好地理解剪切面的物理意义。

有电场存在时，对有机液体的粘度的测量揭示，在强电场中粘度会增大。对此，用下式描述之：

$$\frac{\eta_E - \eta_0}{\eta_0} = fE^2 \tag{69}$$

式中的下标表示有电场存在（E），或不存在电场（0）。因子f称为粘电常数，对一些有机液体，其值约为2×10^{-12}伏特$^{-2}$·厘米^2。因此电场强度为2×10^5伏/厘米左右时，可以预料粘度增加10%。

象式（9.66）那样的表达式，可以用来估算双电层中的$E(=d\psi/dx)$。表11.1列出对于各种ψ_0值和1-1价电解质浓度，用这个公式求出的E值。应注意到：对于高的ψ_0值和高的离子强度，双电层中的电场可以很大，足以产生很显著的粘电效应。

表11.1　对不同的ψ_0值和1-1价电解质浓度，双电层中的电场值[a,b]。

ψ_0(mV)	c(mole/l)		
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
50	6.36×10^4	2.01×10^5	6.36×10^5
100	1.98×10^5	6.24×10^5	1.98×10^6
150	5.49×10^5	1.74×10^6	5.49×10^6
200	1.51×10^6	4.77×10^6	1.51×10^7

a　电场值用式（9.66）计算。

b　电场值单位是V/cm。

现在，让我们重新检查§11.4中给出的 Helmholtz-Smoluchowski公式的推导。回到式(37)，我们注意到 u 与 ζ 间的关系表示为

$$u = \frac{\varepsilon}{4\pi}\int_0^\zeta \frac{d\psi}{\eta} \tag{70}$$

这一次 η 留在积分号里边，因为 η 值假定是随 ψ 而变化的。我们仍旧假定 ε 是个常量，因为已知电场对这个量的影响要比对 η 的影响来得小。

现在我们用式(69)的 η_E 替换式(70)中的双电层粘度，得到

$$u = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta_0}\int_0^\zeta \frac{d\psi}{1 + f(d\psi/dx)^2} \tag{71}$$

最后，式(9.66)和(9.80)可以用来求出双电层中的 $d\psi/dx$ 值：

$$u = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta_0}\int_0^\zeta \frac{d\psi}{1 + (f32\pi cRT)/1000\varepsilon \sinh^2(ze\psi/2kT)} \tag{72}$$

或

$$u = \frac{\varepsilon}{4\pi\eta_0}\int_0^\zeta \frac{d\psi}{1 + A\sinh^2 B\psi} \tag{73}$$

其中，$A = 32\pi cRTf/1000\varepsilon$ 和 $B = ze/2kT$。如果 c (因而 A)和 ψ 值小，式(73)近似地成为

$$u \simeq \frac{\varepsilon}{4\pi\eta_0}\int_0^\zeta (1 - A\sinh^2 B\psi)\,d\psi \tag{74}$$

在同样条件下，双曲正弦函数可以展开(附录 A)而只保留第一项，于是得到

$$u \simeq \frac{\varepsilon}{4\pi\eta_0}\int_0^\zeta [1 - A(B\psi)^2]\,d\psi \tag{75}$$

此式不难积分而得出

$$u \simeq \frac{\varepsilon}{4\pi\eta_0}\left(\zeta - \frac{AB^2}{3}\zeta^3\right) = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta_0}\left(1 - \frac{AB^2}{3}\zeta^2\right) \tag{76}$$

在第二项小到可略去的情况下，式(76)变得和式(39)一样，此即Helmholtz-Smoluchowski结果。另一方面，当电解质浓度和ζ增大时，与观测到的淌度相联系的ζ值，比Helmholtz-Smoluchowski公式指示的要大。

式(72)亦可用解析法积分。虽然我们不去考虑那些相当复杂的实际解，但图11.7用图表示了：假定$f=10^{-11}$厘米^2/伏特^2，对25℃的水得到的这些积分的结果。横坐标表示ψ_0值，即扩散双电层最里面处的电势。$4\pi\eta u/\varepsilon$画在纵坐标上，必须记住，按照式(39)，这个量等于ζ；若假定整个双电层中的粘度为体相值，则我们用ζ_{HS}表示之。此图指出电势值低时，$\zeta_{HS}=\psi_0$。但是，随着电势增大，ζ_{HS}开始落在ψ_0后面，此即极限近似表示的式(76)所指示的效应。电势更高时，ζ_{HS}最终到达一恒定值，它和ψ_0的实际值无关。此外注意，随着电解质浓度增加，出现这种变平的相应电势逐渐变低。增加电势和增加电解质浓度都趋向于增强双电层中的电场(见表11.1)，它转过来又使双电层中溶剂粘度增大。随着介质的有效粘度增大，剪切面离表面逐渐变远。这就解释了'当ψ_0增大时，ζ_{HS}落在它后面'这一事实。这些结论同下述实验观察结果是一致的：只要决定电势离子Ag^+和I^-的浓度距离质点不带电的条件很远，AgI的ζ_{HS}变得和这些决定电势离子的浓度无关。

图11.7所示结果，相当清楚地说明ζ与ψ_0间的关系，并由此显示剪切面位置对双电层结构的依赖性。看来不妨可以参考象图11.7所示那类曲线，从合适的图线读出和某一特定的ζ相对应的ψ_0值，至少对小于极限值的ζ值可以如此。虽然基于此图的半定量解释是可以信赖的，但对图11.7中原有的许多假设和近似性，应该小心谨慎。总起来说，可以列举下面几点，作为这些限制因素的例子：

1. 和固相的化学相互作用或者机械相互作用（与粘电效应不相同），有可能造成表面附近的溶剂固定不动，对这一点未予

考虑。

2. 应用Gouy-Chapman 理论[式(72)]时，忽略了离子间的差别引起的特有效应，特别是关于水化作用。

3. 在电解质溶液中式(69)的正确性，特别是 f 对浓度的依赖关系，还没有象希望的那样加以充分地研究。

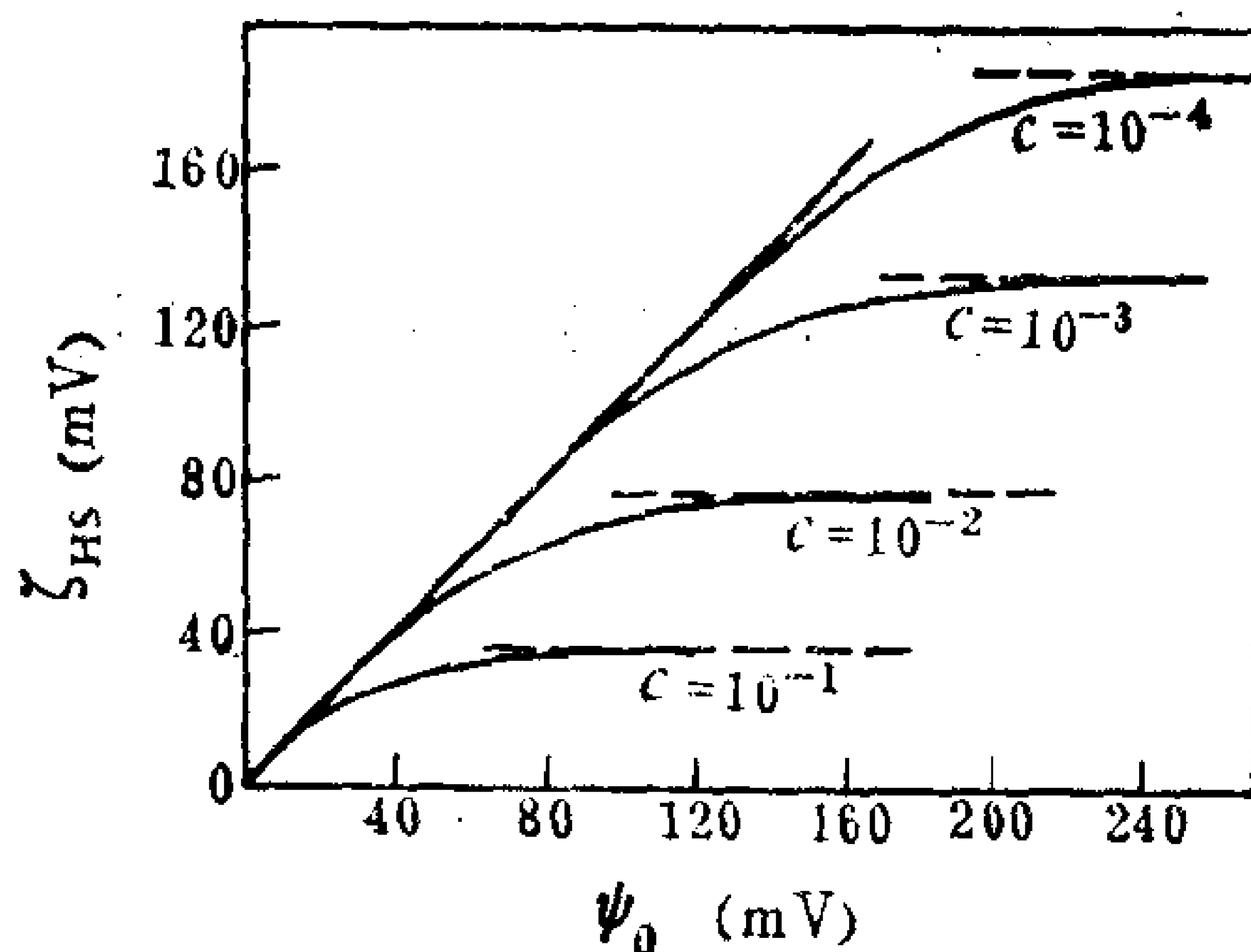


图11.7 $4\pi\eta u/\varepsilon$对ψ_0作图

此图即是按式(39)Helmholtz-Smoluchowski公式的 ζ电势对双电层扩散部分最里面处的电势作图。图中曲线是对不同浓度的 1-1 价电解质和$f=10^{-11}V^{-2}cm^2$画出的。[引自 J.Lyklema and J.Th.G. Overbeek *J.Colloid Sci.*, 16:501(1961).]

§11.9 电泳的实验方面

我们所讨论的电动现象当中，以电泳最重要。迄今我们对电泳实验技术的讨论，一直限于对微电泳的简要说明。微电泳容易做到目视观测，并且为我们在这以前的讨论提供了充分的基础材料。现在可以讨论微电泳本身遇到的一些复杂情况，因为我们对电迁移现象这个一般领域已经有了一些基本了解。此外，界面移动电泳方法和区带电泳法相当重要，至少有必要做些简要的说明。

微电泳和移动质点在显微镜下的可见度有关。因此，它不能

用于象蛋白质之类的分子胶体。但是，通过使蛋白质分子吸附于合适的载体质点上，可以扩大微电泳的使用范围。利用暗视野照明(见§1.5)，有时能有助于将微电泳观察推广用于高对衬度的小质点上。

对移动质点的观测，可以在圆柱形或者长方形的池中进行。池壁必须是光学均匀的，以利于观察。壁薄带来的好处，是遇到的光学校正和恒温上的困难要少得多。因此，装置的工作部分脆弱易碎，在设计中通常采用辅助的连接杆，以增强池的机械强度。图11.8是具有长方形工作室的电泳装置的简图。

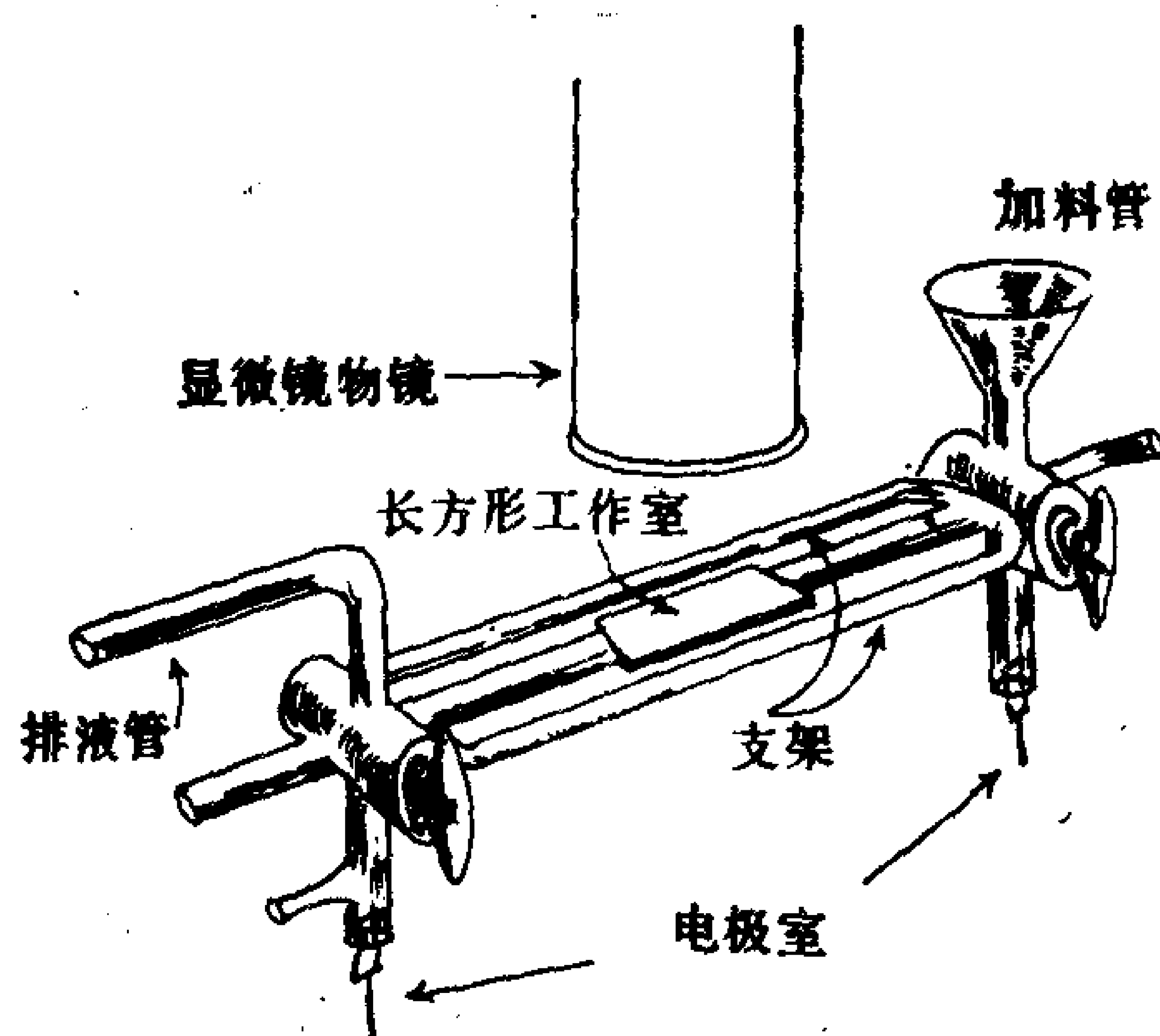


图11.8 带有长方形工作室的微电泳池的示意图

池中电场的产生，最好是用 Ag-AgCl 或Cu-$CuSO_4$ 那样的可逆电极。必须小心，以避免电极区的电解质沾污分散体。镀铂电极在小电流时表现为可逆的，但电流较大时释放出气体会引起麻烦。

利用串接在电路中的精确安培计测定电流大小，是获得电场强值度的最好方法。在装有标准溶液的池中单独测量其电导率，通过式(49)，可以确定电场值。

用停表测量某个质点走过显微镜目镜中校准过的方格片上相

应刻度所需的时间，即可测定质点的移动速度。若电泳测量时，显微镜物镜浸入液体中，则方格片的校准应采用相同的液体。

电泳迁移总是和其他的移动叠加在一起，对之必须予以消除或是校正，以得出正确的淌度值。这些其他种类的运动的例子是：布朗运动、沉降、对流和电渗流动。布朗运动是无规的，通过对一系列个别观测值进行平均，即被消去。另一方面，沉降与对流是系统效应。在有电场和无电场时观察一质点的运动，可以作出对沉降的校正；通过有效的恒温和在低电流密度下工作，可以使对流减至最低限度。

对电泳与电渗之叠加的校正很重要，因为电泳池里面的尺寸小。即使不存在胶体时，电解质溶液也显示出电渗流动，其速度如式(54)所示。由于在电泳池中体系是封闭的，液体沿壁的流动被‘往下直到池的中部各层液体的’反向流动所补偿。此项效应之存在，与池的截面形状无关，但速度分布的细情与形状有关。

在一封闭的圆柱形池中，对此项效应的分析是从电渗速度v_{EO}减去Poiseuille 公式[式(2.35)]表示的流过毛细管的速度v_P：

$$v_L = v_{EO} - v_P = v_{EO} - C(r^2 - R^2) \qquad (77)$$

式中，v_L是液体的速度，C是常数。液体无净位移这项必要条件表现为：将式(77)对圆柱形池的截面积分，积分结果应等于零：

$$\int_0^R v_L(2\pi r)dr = 0 \qquad (78)$$

此式中，R是毛细管半径，r是离毛细管轴的径向距离，如图11.9所示。将式(77)代入(78)，积分后得

$$C = -\frac{2v_{EO}}{R^2} \qquad (79)^*$$

此结果可以代回入式(77)

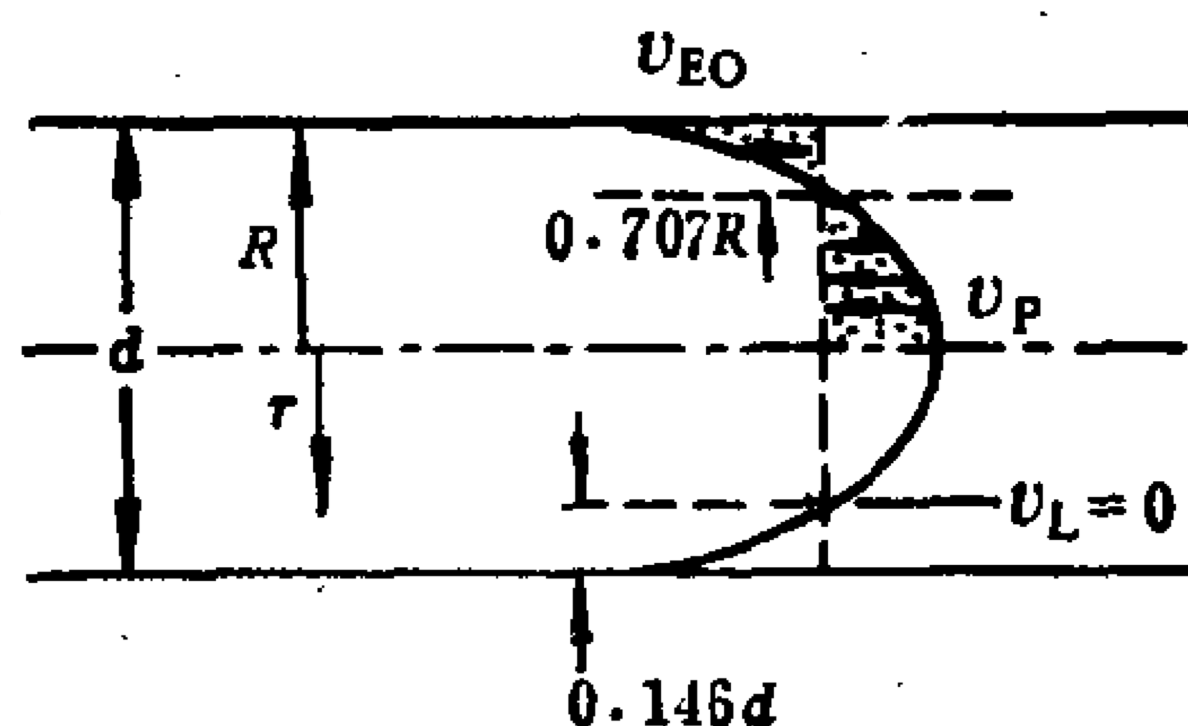


图11.9 在圆柱毛细管中，液体零速度面的位置。

* 原文此式右方缺负号——译者注。

中，以求出在圆柱形池中液体净位移为零的位置：

$$v_L = 0 = v_{EO}\left[1 + \frac{2}{R^2}(r^2 - R^2)\right] = v_{EO}\left(\frac{2r^2}{R^2} - 1\right) \qquad (80)$$

这个结果指出，当因子 $(2r^2/R^2) - 1$ 等于零时，电渗流与毛细管中的回流互相消掉。这一条件对应于 $r/R = 0.707$。因此，从毛细中心算起，在70.7%的径向距离上有一个液流为零的圆面。在毛细管中，轨迹落在此位置上的任一质点显示出其淌度不因电渗效应而复杂化。这个位置亦可看成是从毛细管表面向里，位于池直径的14.6%处。因此，在实验上先确定毛细管的内直径，然后把显微镜聚焦对在'从毛细管壁往里算，这个距离的14.6%'处。对折射率效应的校正亦应包括进去。在Shaw一书[9]中，可以找到关于这项校正的补充细节。

对长方形截面的电泳池，亦已经求出零液流面的位置。对移动方向上的长度远大大于池宽度的电泳池而言，$v = 0$的面位于池的顶面下面或底面上面池深的21.1%处。

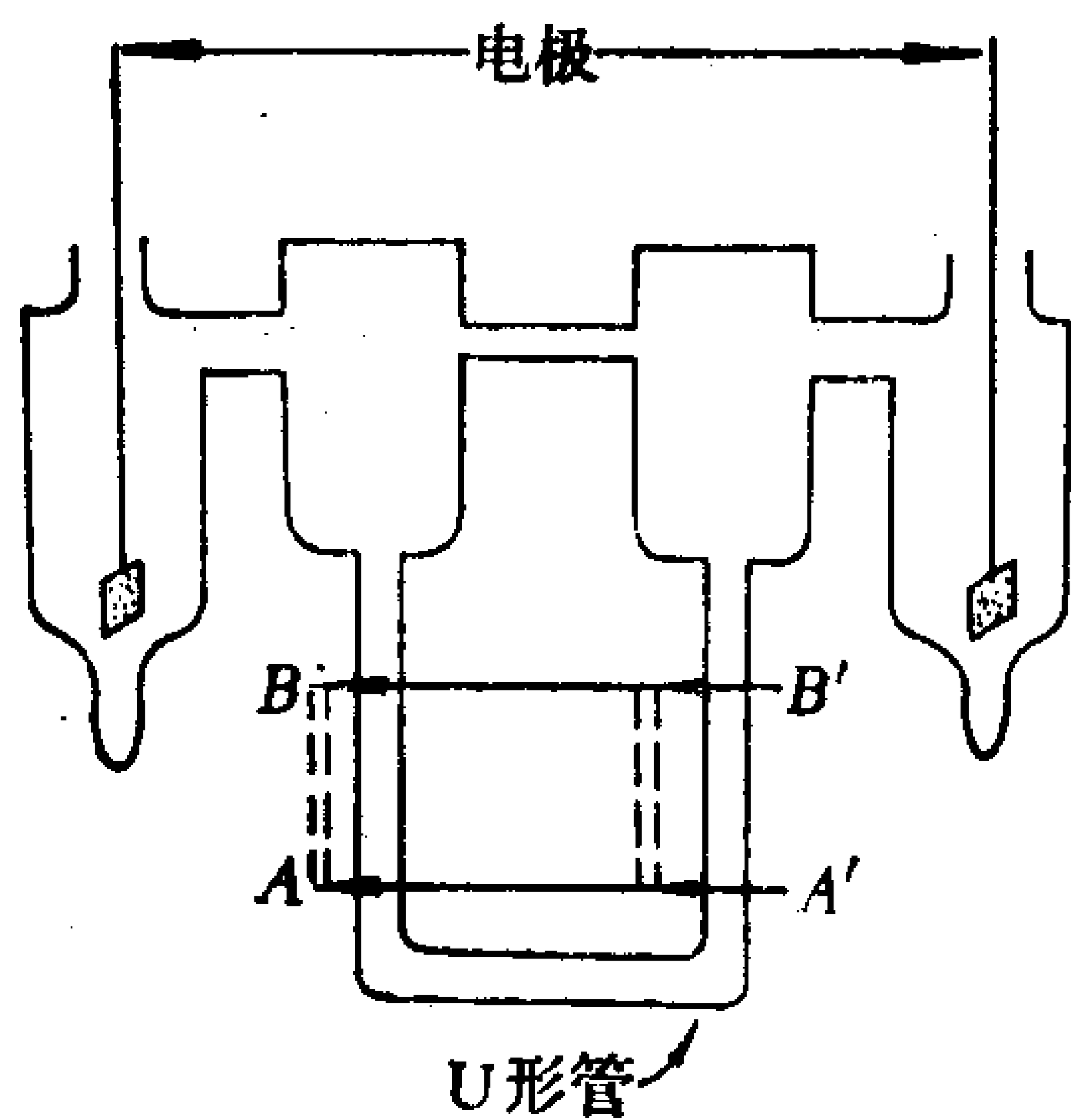


图11.10 Tiselius型界面移动电泳装置的示意图

除了微电泳外，测定淌度的另一个重要方法是界面移动法。实质上，这和用于简单离子的界面移动法沒有什么不同。最常用的装置是A.Tiselius（1948年诺贝尔奖金获得者）提出的，图11.10是其示意说明。Tiselius电泳池由长方形截面的U形管组成，它采用这样的分段方法，使得图中AA'与BB'线间的那一节可以相对于装置的其余部分作横向移动。U形管的横向移动段装满胶体溶液，待装置的其他部分中的缓冲液与之达到热平衡后，使各段之间对准看齐，这样得到尖锐

分明的界面。通常，用可以鉴定折射率梯度的Schlieren光学系统(见§3.5)观测界面的位置。当大离子在电场中移动时,Schlieren峰也随之移位，测量单位电场中界面移动的速度可以确定胶体组分的淌度。同微电泳相比，此项精确的淌度实验需要较长的时间，因为质点必须移动走过一段宏观距离，而不是微观距离。为避免U形管中电解质被电极产物沾污，电极位置一般是靠近图11.10中所示大贮液管的底部。比较浓的盐溶液用来盖没电极，在它上面是缓冲溶液层。

在最佳条件下，电泳池的截面尺寸应使得电渗的效应为最小。截面呈长方形，为良好的热平衡（因为有一个线度很短）和良好的光学精确度（因为另一个线度较长）创造了条件。

界面移动电泳最广泛地用于蛋白质混合物。在这种情况下，每一种分子的移动有其特征速度。经过足够的时间后，混合物中不同的组分被有效地分离开来，通过测量Schlieren峰下面的面积，可以确定每一种分子的百分含量。图11.11表示一张典型的人血清电泳图。在此图中，白蛋白(A)，α_1-、α_2-、β-和γ-球蛋白以及血纤蛋白原(ϕ)，可以很清楚地分辨开来。图中剩下的那个峰是原来的缓冲液与胶体间的界面。这个“假界面”在电泳实验中移动极少，在确定混合物中各种蛋白质的百分含量时，显然是不必考虑的。

当电泳实验的首要目的是分离、而不是测定淌度时，一项叫作区带电泳的实验技术相当广泛地得到使用。在区带电泳中，象湿滤纸那样的支持介质或是聚丙烯酰胺之类的凝胶，是质点移动的场所。因此，这个方法与固-液色谱法相类似，后者用到的许多基质和分析方法同样也用于这个电泳方法中。和色谱法一样，将一滴混合物或一薄层混合物加到支持介质的一端。随着电泳的进行，各个组分的点或带沿着电压梯度的轴出现在不同的位置上。有时在电泳之后，在同原来的分离方向成直角的方向上继之以色谱分离，以改善分辨能力。

区带电泳不仅受到电渗的影响，而且受到吸附与毛细现象的影响。因此，从这类测量来测定淌度(和 ζ)，比从微电泳或者界面移动电泳要大大地复杂。尽管如此，区带电泳是个重要方法，广泛用于生物化学和临床化学中。其中一个特别重要的应用方面是免疫电泳这个领域，它将放在§11.11中简短介绍。

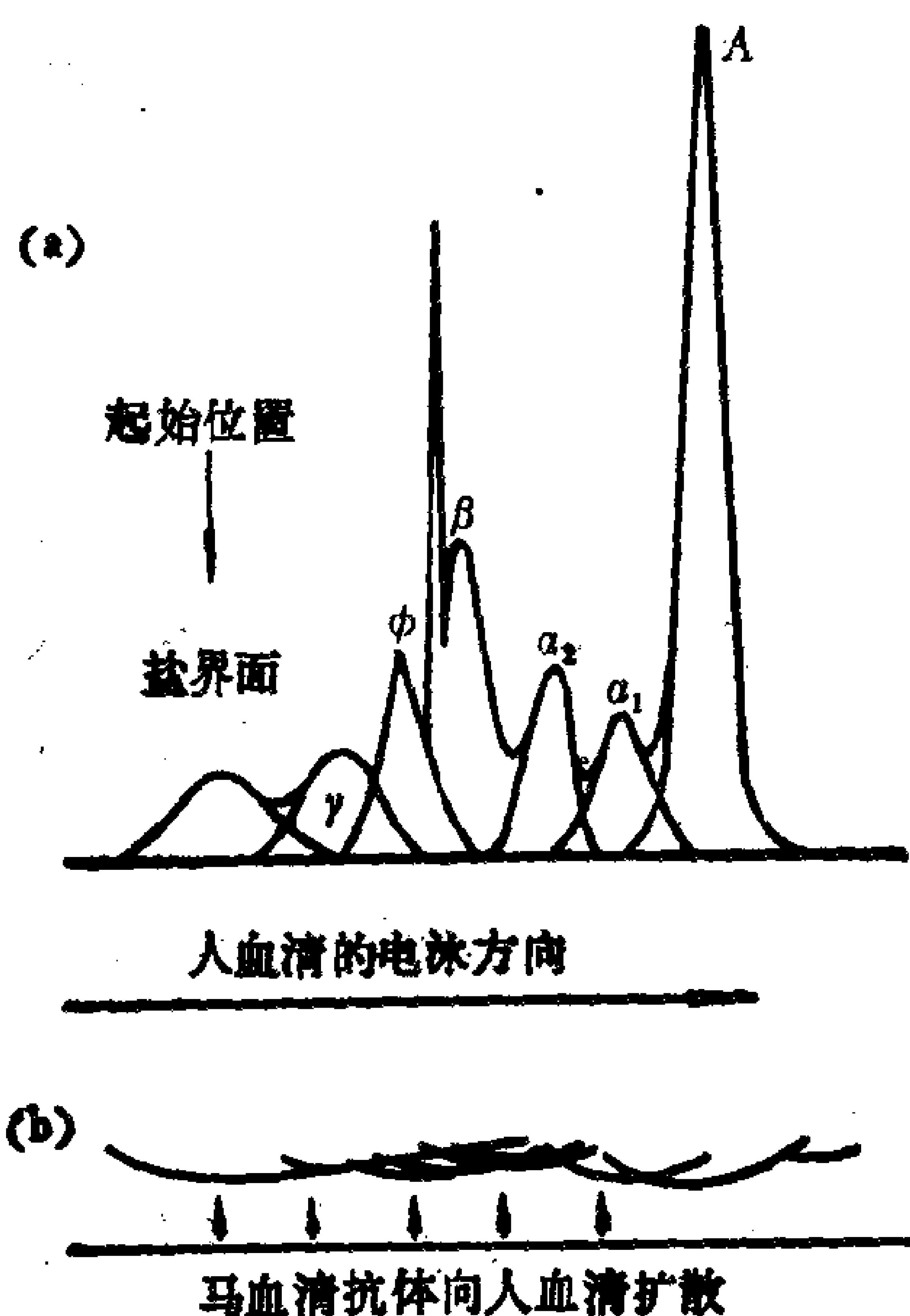


图11.11 人血清的电泳图
(a) Schlieren 峰形示意图；(b)与马血清抗体形成的沉淀，它是免疫电泳的图示说明。

§11.10 蛋白质分子的电荷

本章进行定量处理的那几节中，主要的重点放在确定体系的电泳性质与 ζ 电势间的关系上。我们在第九章和第十章中看到，为表征憎液胶体，ζ 电势是个特别有用的量。由于这个原因，对

憎液胶体来说，ζ 电势是个很有测量价值的性质。另一方面，对于象蛋白质那样的亲液胶体，质点电荷是描述分子的更为有用的方式。在这一节中，我们将扼要考察关于质点电荷自电泳测量能够得到什么情报。

我们感到惋惜的是：对电动电势不能独立地求值，以检验各种理论的正确性。但是，从滴定曲线能够求出蛋白质的电荷。因此，如果我们能够找到一种方法从电动数据求出质点电荷，那末长期在寻找的独立验证将得以实现。质点的净电荷 q 等于双电层中的总电荷量，唯符号相反。在双电层中半径为 r，厚度为dr的球壳内的电荷增量，可表示为壳的面积乘其厚度，再乘上电荷密度：

$$dq = 4\pi r^2 \rho dr \tag{81}$$

用Poisson 公式(9.38)替换ρ，再将上式对整个双电层积分，则

$$q = -\int_R^\infty 4\pi r^2 \rho dr = \int_R^\infty \frac{\varepsilon}{4\pi}\nabla^2\psi 4\pi r^2 dr = \varepsilon\int_R^\infty \frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)dr \tag{82}$$

积分之，得到

$$q = \varepsilon\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)\Big|_R^\infty = -\varepsilon R^2\frac{d\psi}{dr}\Big|_R \tag{83}$$

其中导数是在 $r=R$ 处求值。

式(46)现用来求算式(83)中的导数值：

$$\frac{d\psi}{dr}\Big|_R = -\frac{\zeta}{R}(1+\kappa R) \tag{84}$$

将此结果代入式(83)，则剪切面里边的电荷为

$$q = \varepsilon\zeta R(1+\kappa R) \tag{85}$$

这项讨论表明：自电动测量结果求算电荷，包含有在测定 ζ 时原有的全部复杂性，再加上低电势和球形质点这些附加限制。业已推导出另外一些关系式，可以放松这些限制，但在这里我们不讨论这些。

我们来扼要比较，从电泳测量通过式(85)求出的蛋白质分子上的电荷和用滴定测得的电荷，以此来结束本节。蛋白质分子在沿着大分子链的侧基中带有酸基和碱基功能团。在强酸性溶液中，胺基质子化，蛋白质将带正电荷。在已知一定体积的蛋白质溶液中，加入已知当量数的强碱，结果引起 pH 变化和蛋白质的电荷状态发生变化。根据溶液的体积和 pH 的变化值、并知道活度系数，可以求出加入的碱与蛋白质反应的当量数。应该注意，加入的碱可以从中性基团、或者是从阳离子基团除去质子。例如在酸性溶液中，蛋白质带的电荷可以对应于结合了 z 个H^+ 离子，即电荷为 $+z$。当 z 个 OH^- 离子与之反应后，分子具有的净电荷为零。如果反应专门是移走结合的 H^+ 离子，则净电荷(零)即表示质点的实际电荷。另一方面，如果所有起反应的OH^-离子是从中性基团除去 H^+ 离子，则分子带的电荷将比原来大一倍：相同数目的正电荷与负电荷。事实上，这两个过程同时发生，所以不能推断出等当点（叫作等离子点）对应于不带电状态，只能说在等离子点时净电荷为零。过了这一点再加入碱，则进一步增加（仍然是通过上述这两个过程）分子的负电荷。等离子点对应于聚合电解质改变其电号的那一点。此项讨论表明，相对于胶体起始状态的净电荷，自滴定曲线不难求出。

对蛋白质溶液的电泳淌度，亦可测量其随 pH 的变化关系。用这种方法同样观察到胶体经过净电荷为零的点，在该点胶体的淌度为零。用电泳方法观察到电荷变号的那一点，叫作等电点。

图 11.12 表示分别用滴定和电泳求出的卵白朊电荷值之间的关系。图中的点是从电泳测得的，实线则用滴定法测出。滴定曲线已经经过移位，这样使得等离子点同等电点相一致。可以看到，这两种独立的电荷测定得出的数值略有不同。用电泳法测出的电荷，是滴定分析法测定值的60%。若滴定结果乘0.60，则得到图 11.12 中的虚线。这清楚地表明：这两种测定结果有相同的 pH 依赖性，但提出了相差百分数固定不变的起因问题。

有一些次要的校正，它将有助于减少两条曲线间的差异，松驰作用和离子有限大小的校正即是。还应该记住，电泳测量的是剪切面里面的净电荷，这同分子的“表面”是不同的，就这一点来说，这两种方法可能眞正“看到”的是胶体的不同的电荷。因此，在这方面再做些研究，也许可以帮助弄清楚实际表面与剪切面间的关系。

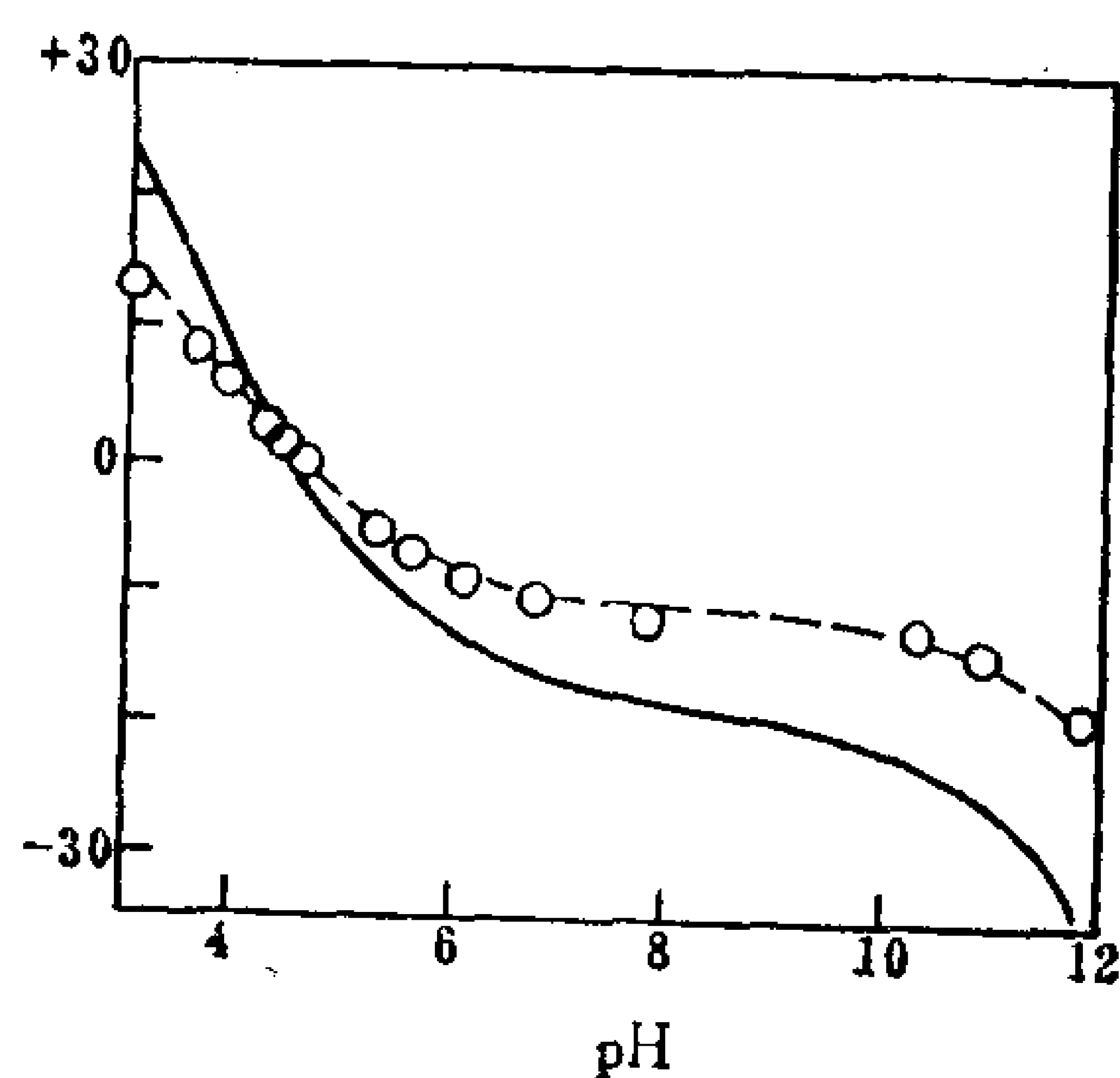


图11.12 卵白朊的净电荷随 pH 的变化曲线。
图中的点从电泳测得，实线用滴定法测出，虚线是从滴定测出的电荷值的 60%。[数据引自 L. G. Longsworth, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 41:267(1941).]

我们在前面指出，蛋白质作为自由分子和当吸附于载体质点上时，基本上呈现相同的淌度。吸附显然使得动力单位的半径明显地增大，所以，吸附对于淌度的这种影响是出乎意料的。对此结果的一种合理解释是：假设蛋白质吸附于表面上时，其形状同在自由溶液中相比变化极少。其次，假定正是这些分子隆起部分的半径，而不是载体全体的曲率半径支配着淌度。

§11.11 电动现象的应用

惯穿于本章大部分的重点放在自电动测量求 ζ 电势值上。考虑到电势在胶体稳定性的 DLVO 理论中所起的重要作用，这个重点是完全合适的。从理论观点，知道了电势、电解质含量、Hamaker 常数和质点的几何形状，关于胶体的稳定性能够建立一

个相当完整的图象。在第九和第十两章中，着重强调了絮凝作用的这一方面。从这个观点，ζ电势的固有重要性是显而易见的。

但除了基本原理之外，絮凝是个相当重要的过程，它也代表许多实际情况。在这些情况下所希望做的全部事情，常常是使某一实验体系中的絮凝达到最大程度，或是减小到最低程度。有实际意义的体系往往很复杂，以致理论模型充其量不过是定性地用于这些体系。在这种情况下，产生出ζ电势是一个很重要的实用参数的概念。在其他因素都相同时，比较ζ不同的两个体系，预期ζ电势较高的那个体系对絮凝更为稳定，而ζ电势较低的体系不大稳定。第二种情形特别重要。在等电点时电泳淌度是零，ζ也是零，并且质点间的排斥势能为最小。因此，电泳测量可用来指示絮凝的最佳条件。在这类应用中，电泳方法是用做为零值指示器，因此它和整理分析实验结果用的模型或公式无关。

污水处理是这种应用的一个重要例子，即使它并不很吸引人。工业废水与生活污水含有工业来源和生物来源的种类极其繁多的亲水和憎水碎片。污水中单是由于家用洗涤剂带来的表面活性物质，其浓度就在10ppm左右。此外，污水富有天然来源和生物来源的两亲性物质。这些物质倾向于吸附在污水中悬浮固体质点和液体质点上，并使之带电。对于污水中的悬浮质点而言，数值在10至40毫伏范围内的负ζ电势是很有代表性的。

一个典型的纯化流程图，是在搅拌下往水中加入$NaHCO_3$和$Al_2(SO_4)_3$（明矾）。铝离子发生水解并成为胶状的聚合水化氧化物沉淀出来。悬浮物质被网罗在这种无定形沉淀物中，后者把质点桥接在一起而产生絮块。就其覆盖质点并将其自身的特征电势给予载体质点的能力而言，“$Al(OH)_3$”沉淀的聚合物本性可以和蛋白质相比拟。同蛋白质一样，$Al(OH)_3$和H^+及OH^-也都能够反应，所以这些离子决定悬浮单元的电荷，而不论这些单元是属于靠$Al(OH)_3$网形成的絮块，还是带有$Al(OH)_3$吸附层的单个质点。不论是何种情形，电荷对pH很敏感，等电点在pH6

附近。在这样的 pH 条件下，沉淀的絮凝效率为最佳。事实上，常常调节 pH，使得水化氧化铝表面有很小的正 ζ 值(约5毫伏)。这促使它进一步与略呈阴离子性的聚合物材料相互作用。后者的加入也是为了进一步形成和强化絮块。一旦达到充分的絮凝，通过沉降或过滤把分散质点除去。

可以列举许许多多的其他应用，在这些应用中电动特性的描述提供了一个方便的实验方法，以评定体系对絮凝的相对稳定性。油漆、油墨、钻井泥浆和土壤是另外一些体系的例子，对这些体系的性质进行了广泛的研究，并通过 ζ 电势而加以控制。

在上述这些应用中，ζ 用来监测最佳的絮凝条件，除此之外还有一些应用，其有效性显然与淌度或淌度的差别有关。我们已经指出过，区带电泳在许多方面同色谱法相似。电泳借助于淌度不同将物质分离的能力，有一项重要应用，此即免疫电泳。这个方法利用抗原与抗体间已知的免疫化学反应，以鉴定被电泳分离开来的蛋白质。实验上，某抗原混合物在一适当的介质中（通常是琼脂凝胶）进行电泳。然后，在凝胶中平行于分离轴切开一狭缝，在其中加入抗体混合物。于是，抗原与抗体组分彼此面对面地扩散，在二者前沿相遇处产生弧形沉淀。图11.11 (b) 表示被分离的人血清和马血清抗体相反应产生的弧形沉淀的图形。从图11.11 (a) 与 (b) 的比较，很显然每一个宽的电泳带实际上是由许多免疫化学本性不同的成分组成。

对于比较两个抗原制品（相对于单独一种抗体）或者比较两个抗体制品（相对于单独一种抗原），这种试验特别有用。做这种比较时，其中一个样品作对照之用，沿着分离路径在某个位置上有不成对的沉淀弧，即显示两个样品间的差别。

电沉积是电泳淌度的另一个直接应用。如用电镀金属一样，在此过程中被镀的物质做成电极，其电荷符号与欲沉积的质点相反。有一个时期，天然橡胶胶乳曾用这种方式大批地加工。采用电沉积可以制得相当致密和附着牢度好的油漆涂层，其凹陷或开

脱的倾向很小。如果沉积层具有绝缘性质，这种方法还是自动调节的，产生出质量很好的均匀的薄覆盖层。

虽然电泳在电动方法中是最重要的，但并非只有它才有实际应用。我们在§11.7中已经指出过：对于导电性低、高度易燃的物质，例如象纯化过的烃，流动电势可以是非常危险的。在这种情况下，关于这种效应的知识使得我们能够将其减少到最低程度。不适合于过滤的细悬浮体的脱水是电渗的一项应用。泥煤、粘土和其他矿物已采用这种方式脱水。湿土在挖方之前可以用电渗法除去水。将电极打桩埋入地中，阴极是多孔管的形式；土壤颗粒表面带负电，因此双电层的扩散部分带正电，溶液朝阴极移动，在阴极收集到的水随后用泵抽走。

§11.12　第九至十一章小结

把第九至十一章联系在一起的共同题目，是某些憎液的分散体系对絮凝的稳定性。为弄明白此种稳定性，了解带电壁附近的电势是很重要的，这是第九章讨论的中心。在第十一章中，我们考察了双电层的一部分相对于另一部分移动时会发生什么情况。初看起来，这似乎与絮凝毫无关系，虽然它无疑地决定于双电层的结构。但是进一步的分析指出：双电层中靠近表面的某个（未知）位置上的电势，可通过电动学测量出来。这个测出的电势是决定稳定性的总电势的一部分。

如果双电层排斥是质点间唯一的相互作用，那末稳定性的讨论纯属学究式。实际情况不是这样，所以第十章是讨论在所有质点间起作用的吸引作用。这些普遍存在的吸引作用的起源，可以一直追溯到分子水平。从分子水平，可以看到这些吸引作用和引起气体非理想性、液体的混溶性等等的力是相同的力。

正如双电层的相互作用一样，范德华引力也是静电起因。在这种意义上，第九至十一章全都是涉及胶体质点间的电相互作

用。但无论如何，对化学中所有的专题来讲，都可以提出同样的说法，所以提倡这种观点来统一这几章的内容，好处甚少。

业已证明：决定水分散体稳定性的主要变量，是表面上电势或双电层扩散部分最里面处的电势、连续相中电解质的价和浓度、以及水和分散相的 Hamaker 常数。同样的这些原理，无疑也适用于非水电解质溶液，但是我们在讨论中强调了水基憎液胶体，因为对它们的了解比较清楚，并且包括许多有实际重要性的体系。

习　题

1. 平均直径$1\mu m$ 的 Fe_2O_3 质点分散在含有 5×10^{-3}mole/l 油酸铜（Ⅰ）的二甲苯中。Fe_2O_3 质点的电泳淌度为 $0.110\mu s^{-1}V^{-1}cm^{-1}$。溶液的电导率为$4.7\times10^{-10}ohm^{-1}cm^{-1}$，它指示离子浓度在$10^{-11}M$ 左右。试计算此浓度下的 κ^{-1} 值。式(40)的哪种极限形式对此体系最适用？对于$5\times10^{-3}M$的1-1价电解质水溶液，同样的结论也正确吗？已知二甲苯的 $\varepsilon=2.3$ 和 $\eta=0.0065$P（泊），问这些质点的 ζ 为多大？

2. 对下面的陈述提出你的批评或者辩护意见："利用 Helmholtz-Smoluchowski 公式，自不同浓度的 KCl 中的电泳测量结果计算了三种不同的聚苯乙烯胶乳制品的 ζ 电势：

胶乳代号	$R\times10^8$(cm)	ζ(mV)		
		$10^{-1}M$ KCl	$10^{-2}M$ KCl	$10^{-3}M$ KCl
L	475	21	29	40
M	610	29	39	53
N	665	34	47	64

这些 ζ 电势是不准确的。因为κR 值范围超出 Helmholtz-Smoluchowski 公式的有效性范围。此误差的性质是使得 ζ 的估算值太低。"

3. 通过在胶束中加溶染料，使胶束变成可见的，再用界面移动

法测定十二烷基硫酸钠胶束的电泳淌度。当有不同浓度的 NaCl 存在时，在 cmc 处测量了电泳淌度这个量，还用光散射测定了胶束的半径，结果如下：

NaCl (mole/l)	$u\times10^4$ ($cm^2s^{-1}V^{-1}$)	κR
0	4.55	0.61
0.05	3.63	1.69

从图11.5(a)，按照 Henry 公式估算出式(40)中用到的 C 的合适值为多大？利用这些估算出的 C 值，计算 ζ。图11.5(b)表明，Henry 公式高估了 C 值（因而低估了 ζ 值）。从图11.5(b)，利用 ζ 值与用 Henry 公式得到的 ζ 值最为接近（偏高）的那根曲线估算 C。在这些"常数"的基础上重新求出 ζ。此体系的 $\varepsilon=78.5$，$\eta=0.0089P$(泊)。

4. 本题中给出的胶体 SiO_2 在离子强度固定为 $10^{-3}M$ 时的淌度数据揭示：有一些特殊的化学效应迭加于一般的静电现象上。维持离子强度不变，通过加入 HNO_3 或 KOH 来调节 pH。得到的结果如下：

溶液的pH	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
	$u\times10^4$ ($cm^2s^{-1}V^{-1}$)								
SiO_2	0	−1.4	−1.7	−2.0	−2.3	−2.5	−2.6	−2.8	−3.0
$SiO_2+10^{-4}M$ $La(NO_3)_3$	0	−1.1	−1.2	−1.2	−1.1	−0.1	+2.2	+0.5	−1.2

问下述说法正确与否："当不存在可水解的阳离子时，H^+ 和 OH^- 是 SiO_2 的决定电势离子，其等电点为2.0。$La(OH)_3$ 固体的零电荷点已知是10.4（通过单独的研究）。SiO_2 固体表面在较高 pH 值时显然变成被 $La(OH)_3$ 所覆盖，在中间的 pH 值时经历从一种电号转变为另一种电号。"

5. James 与 Healy 在研究可水解的阳离子对电动现象产生的效应时（参看题4），对胶体二氧化硅的电泳特性和流经石英

毛细管时的流动电势做了比较。在两组实验中，溶液是10^{-} $M KNO_3$和$10^{-4}M\ Co(NO_3)_2$。他们得到下述结果：

pH	6.0	7.0	7.5	8.0	9.0	10.0
自流动电势得出的ζ(mV)	−65	−55	−30	+10	+25	+20
$u\times10^4(cm^2s^{-1}V^{-1})$	−2.5	−2.5	−2.2	−1.8	+0.5	−0.3

二氧化硅表面积同溶液体积之比在流动电势实验中为$2\times10^{-3}m^2/l$，在电泳实验中则是$1.0m^2/l$。根据电泳数据[$\eta=0.00894P$（泊），$\varepsilon=78.5$]计算每个pH值下的ζ_{HS}。对二氧化硅的电荷变号行为提出你的解释。利用这个模型讨论ζ_{HS}与$\zeta_{流动电势}$间有差别的起因。

6. P.Somasundaran和R.D.Kulkarni测量了25℃时$10^{-3}N$ KNO_3对石英的流动电势，得到以下结果：

ϕ(mV)	−9.0	−18.0	−26.0	−35.0
p(mmHg)	50	100	150	200

利用这些数据求出算出ζ/k。此体系的V/I比值为多大？若有1.0mA的电流流过此装置，问体积移动速度为多少？假定$10^{-3}N$ KNO_3的$\Lambda\simeq145cm^2eq^{-1}ohm^{-1}$，求出石英-溶液界面的$\zeta$值。

7. 有人做出估计，电导率达10^3picomho/m（微微姆欧/米）水平，则对防止精炼过的石油产品在输送时的电动爆炸提供了足够的安全系数。他们还测量了为达到这种电导率水平所需要的各种添加剂的浓度：

溶剂	添加剂	浓度 (kmol/m³)
苯	四异戊基苦味酸铵	1×10^{-4}
苯	二异丙基水杨酸钙	5×10^{-3}
汽油	磺基丁二酸二(2-乙基己基)酯钙盐	1×10^{-3}
汽油	一烷基与二烷基(C_{14}-C_{18})水杨酸铬盐	2.5×10^{-6}

计算上述每种电解质的当量电导 Λ 的表观值，采用通用单位 $cm^2eq^{-1}ohm^{-1}$（厘米^{2}当量$^{-1}$欧姆$^{-1}$）表示。这些化合物的 Λ 值同简单电解质在水溶液中的 Λ_0 相比较，结果如何？

8. 固体 $Th(OH)_4$ 在 $10^{-2}M$ HNO_3-KOH 电解质中的电泳淌度随 pH 的变化如下：

pH	7.6	8.0	9.0	9.6	10.0	10.3	10.6	11.3
$u\times10^4$ ($cm^2s^{-1}V^{-1}$)	+2.4	+2.2	+1.3	+1.0	-0.1	-1.1	-1.5	-1.8

利用这些数据求出 $Th(OH)_4$ 的等电点。由于 H^+ 和 OH^- 可认为是决定电势的。我们如果把等电点和实际的零电荷点看作是等同的，按照式（9.2）可以估算不同 pH 值时的 ψ。将这些数值同用 Helmholtz-Smoluchowski 公式 [$\eta=0.0089$P（泊），$\varepsilon=78.5$] 算出的 ζ 值相比较。这些结果同图11.7定性地一致吗？是否定量地相符？

9. 当有不同浓度的 NaCl 存在时，测定了十二烷基硫酸钠胶束的聚集数 n 和半径（用光散射）以及 ζ 电势（自电泳，用精确公式），结果如下：

NaCl(mole/l)	ζ(mV)	$R\times10^8$(cm)	κR	n
0.01	92.3	22.1	0.86	89
0.03	80.9	23.0	1.32	100
0.10	68.3	24.0	2.40	112

利用式（85）估算胶束的电荷。在推导式（85）时，哪些近似化妨碍了这个式子精确地用于这一体系。根据用式（85）求得的电荷大小，计算这些胶束的电荷对聚集数的比值，即有效电离度。这些结果与表 7.3 中给出的数值相比较如何？

10. 对研究蛋白质特别有意思的一项电泳技术称做“等电聚焦”电泳。在这个方法中，电泳的进行是穿过一个保持有 pH 梯度的介质。pH 梯度和电泳池极性的安排，使得柱的阴极端

是比较碱性的。因此，带正电的蛋白质随着移动逐渐失掉电荷，最后在对应于等电点的pH处变得静止不动。A.Carlstrom和D.Vesterberg使用这个方法研究获自牛奶的过氧物酶的不均一性。在聚焦完成之后，将柱排空，洗出液中依次各个级分的pH和吸收系数（波长280nm处）的测量结果如下：

级分编号	吸收系数	pH	级分编号	吸收系数	pH
12	0.9	9.83	28	1.4	9.49
14	3.0	9.80	30	0.9	9.45
16	2.1	9.75	32	0.6	9.38
18	1.2	9.70	34	0.8	9.31
20	2.7	9.69	36	0.5	9.30
21	2.2	9.685	38	0.3	9.28
22	2.8	9.68	40	0.4	9.23
24	1.6	9.60	41	0.5	9.16
26	1.2	9.55	42	0.4	9.10

这个样品显然含有多少个组分？每个组分的等电点值是多大？

11. 有人提出下述辨认血迹“指纹”的法医检验方法，对此主张提出你的批评或辩护意见：“将干血迹中的抗原洗提到一缓冲液中。在两个兎中制得血液的血清抗体，方法是在一个兎中注射获自血迹的抗原，在另一个兎中注射来自怀疑对象的血清。此抗原对这两种抗体制品的免疫电泳应当能做到定性和定量衡量血迹的个体特征。”

说明

本章各题中的数据引自以下文献：

题1：H.Koelmans and J.Th.G.Overbeek, *Disuss.Faraday Soc.*18:52(1954).

题2：A.Kitahara and H.Ushiyama, *J.Colloid Interface Sci.*43:73(1973).

题3：D.Stigter and K.J.Mysels, *J.Phys.Chem.*59:45(1955).

题4：R.O.James and T.W.Healy, *J.Collid Interface Sci.*40:42(1972).

题6：P.Somasundaran and R.D.Kulkarni, *J.Colloid Interface Sci.* 45:591(1973).

题7：A.Kinkenberg and B.V.Poulston, *J.Inst.Pet.* 44:379(1958).

题8：R.O.James and T.W.Healy, *J.Colloid Interface Sci.* 40:42(1972).

题9：D.Stigter and K.J.Mysels, *J.Phys.Chem.* 59:45(1955).

题10：A.Carlstrom and D.Vesterberg, *Acta Chem.Scand.* 21:271(1967).

题11：G.H.Sweet and J.W.Elvins, *Science* 192:1012(1976).

参 考 文 献

[1] H.A.Ablamson, L.S.Moyer, aod M. H. Gorin, *Electrophoresis of Proteins*, Hafner, New York, 1964.

[2] C.C.Brinton, Jr., and M.A. Lauffer, "The Electrophoresis of Viruses, Bacteria and Cells, and the Microscope Method of Electrophoresis," in *Electrophoresis*, Vol.1(M.Bier, ed.), Academic Press, New York, 1959.

[3] D.A.Haydon, "The Electrical Double Layer and Electrokinetic Phenomena," in *Recent Progress in Surface Science*, Vol.1(J.F.Danielli, K.G.A.Pankhurst, and A. C. Riddiford, eds.), Academic Press, New York, 1964.

[4] L.G.Longsworth, "Moving Boundary Electrophoresis—Practice," in *Electrophoresis*, Vol.1(M.Bier, ed.), Academic Press, New York, 1959.

[5] J.Th.G.Overbeek, "Quantitative Interpretation of the Electrophoretic Velocity of Colloids," in *Advances in Colloid Science*, Vol.3(H. Mark and E.J.W.Verwey, eds.), Wiley-Interscience, New York, 1950.

[6] J.Th.G.Overbeek, "Electrokinetic Phenomena," in *Colloid Science*, Vol.1(H.R.Kruyt, ed.), Elsevier, Amsterdam, 1952.

[7] J.Th.G.Overdeek and L.Lyklema, "Electric Potentials in Colloidai Systems," in *Electrophoresis*, Vol. 1(M. Bier, ed.), Academic Press, New York, 1959.

[8] J.Th.G.Overbeek and P.H.Wiersema, "The Interpretation of Electrophoretic Mobilities," in *Electrophoresis*, Vol.2(M.Bier, ed.), Academic Press, New York, 1967.

[9] D.J.Shaw, *Electrophoresis*, Academic Press, New York, 1969.

附　录　A

本书中遇到的展开式

（1）　$1/(1-x)=1+x+x^2+x^3+\cdots$

（2）　$\ln(1+x)=x-\frac{1}{2}x^2+\frac{1}{3}x^3-\cdots \quad (-1<x<+1)$

（3）　二项展开式：

$$(1\pm x)^n=1\pm nx\pm[n(n-1)/2!]x^2$$
$$\pm[n(n-1)(n-2)/3!]x^3\pm\cdots(x^2<1)$$

（4）　Taylor 展开式：

$$f(x)=f(x_0)+(x-x_0)f'(x_0)$$
$$+(x-x_0)^2/2!f''(x_0)+\cdots$$

（5）　$\sin x=x-x^3/3!+x^5/5!-\cdots$

（6）　$\sinh x=x+x^3/3!+x^5/5!+\cdots$

（7）　$\cosh x=1+x^2/2!+x^4/4!+\cdots$

附　录　B

本书中遇到的Γ函数

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx =$$

$\frac{1}{2}\sqrt{\pi/a}$，若　$n=0$；　$\frac{1}{2a}$，若　$n=1$；

$\frac{1}{4a}\sqrt{\pi/a}$，若　$n=2$；　$\frac{1}{2a^2}$，若　$n=3$；

$\frac{3}{8a^2}\sqrt{\pi/a}$，若　$n=4$；　$\frac{1}{a^3}$，若　$n=5$。

附 录 C

厘米·克·秒单位制(CGS)与国际单位制(SI)的互换

大概所有的理科学生都会不时地感到，他们被单位问题所缠住。对于那些学过物理化学而达到本书水准的学生来说，这些问题显然不是不可克服的。不过很可能，学生们除了有受挫之感外，留给我们的愿望是：每人都使用相同的单位，特别是采用我们对之最轻松习惯的那些单位。根据已认识到的对统一化的需要，国际纯粹化学与应用化学联合会(IUPAC)推荐使用国际单位制(SI)，它实质上是标准化的米·千克·秒单位制。在美国，大多数学习化学的学生更习惯于厘米·克·秒单位制(例如，一想到大家熟悉的Boltzmann常数和Planck常数即是如此)以及象卡、大气压这样一些常用的非公制单位。如同在序言中所述，本书使用大家更为熟悉的CGS或常用单位，其考虑是：即使不加上学习新单位带来的困难，学习一门新的化学已经够麻烦的了。SI单位制正越来越频繁地出现在教科书中，特别是在期刊中，所以就这些“新”单位制与本书中用的单位制间的关系做些说明，看来是恰当的。也许到本书的第二版准备就绪的时候，在美国SI单位制的使用将已经普遍地得到接受，以致SI单位可能到处都被采用，所以象这样的一个附录将只是对查阅“旧”文献的人会有所帮助。

SI制是以对表C.1中列出的九个物理量所规定的互相一致的单位为基础的。除了这九个量的SI单位外，表中还列有CGS单位或其他常遇见的单位，以及二者之间的换算因子。在此表中，表

上端的文字指出怎样使用换算因子，从SI单位变成CGS或常用单位；而表底部的文字说明这些换算因子在反向计算时的用法。

从这九个基本量可以导出无数别的SI单位。表C.2列有许多这样的导出单位，特别是那些与胶体及表面化学有关的单位。此表按照所涉及的物理量名称的英文字母顺序排列。注意：对换算因子的使用说明，根据换算的方向列于纵行上端和底部的有关文字中。关于各种SI导出单位，表C.2绝不是一张完全的表。同大多数手册和许多别的参考书一样，Hopkins[1]对许多补充的换算做了报导。

存在着多种多样的单位的一条理由，是所测量的量大小相差非常悬殊。一般的规则是：单位的大小应当同测量的量相称。表示成SI单位制时，为了得到大小合适的线度，SI单位可以乘上10的幂数，并且将表C.3中列出的相应词冠加在单位前面。因此，大小为50达因/厘米的表面张力变成50毫牛顿/米；0.01泊的粘度变成1.0毫牛顿·秒/米^2；而100Å的线度，则变成10毫微米。

表C.1 SI基本单位以及它们和CGS单位或其他常用单位的关系*

物理量	SI单位	×换算因子 →	CGS或常用单位
长度	m 米	10^2	cm 厘米
质量	kg 千克	10^3	g 克
时间	s 秒	1	s 秒
电流	A 安培	2.998×10^9	statamp 静电安培
热力学温度	K 开尔文	1	K 开尔文
光强度	cd 坎德拉	π	(cm^2) 郎伯
物质的量	mole 摩尔	1	mole 摩尔
平面角	rad 弧度	$180/\pi$	° 度(角)
立体角	sr 球面度	1	sr 球面度
	SI单位 ←	换算因子 ÷	CGS或常用单位

* 注意，在表的上端和底部给出换算因子，以便于在SI单位和CGS或常用单位之间换算。

表C.2　SI导出单位以及它们和CGS单位或其他常用单位的关系[a]

物理量	SI单位	× 换算因子 →	CGS或常用单位
加速度	$m\ s^{-2}$ 米/秒^2	10^2	$cm\ s^{-2}$ 厘米/秒^2
角加速度	$rad\ s^{-2}$ 弧度/秒^2	1	$rad\ s^{-2}$ 弧度/秒^2
面积	m^2 米^2	10^4	cm^2 厘米^2
		10^{20}	$Å^2$ 埃^2
电容	$F = m^{-2}\ kg^{-1}\ s^4\ A^2 = C\ V^{-1}$ 法拉 = 安^{2}秒^4/米^{2}千克 = 库仑/伏	8.99×10^{11}	statfarad 静电法拉
电量	$C = A\ s = J\ V^{-1}$ 库仑 = 安·秒 = 焦耳/伏	3.00×10^9	statcoulomb (esu) 静电库仑(静电单位)
表面电荷密度	$C\ m^{-2}$ 库仑/米^2	3.00×10^5	$statcoul\ cm^{-2}$ 静电库仑/厘米^2
体积电荷密度	$C\ m^{-3}$ 库仑/米^3	3.00×10^3	$statcoul\ cm^{-3}$ 静电库仑/厘米^3
电导	$S = m^{-2}\ kg^{-1}\ s^3\ A^2 = ohm^{-1}$ 西门子 = 安^{2}秒^3/米^{2}千克 = 欧姆$^{-1}$	8.99×10^{11}	statmho (statohm^{-1}) 静电姆欧(静电欧姆$^{-1}$)
	SI单位 ←	换算因子 ÷	CGS或常用单位

(续表C.2)

物理量	SI单位	× 换算因子 →	CGS或常用单位
电导率	$ohm^{-1}\ m^{-1}$ 欧姆$^{-1}$米$^{-1}$	8.99×10^{9}	statmho cm^{-1} 静电姆欧·厘米$^{-1}$
		10^{-2}	mho cm^{-1} ($ohm^{-1}\ cm^{-1}$) 姆欧·厘米$^{-1}$(欧姆$^{-1}$厘米$^{-1}$)
密度	$kg\ m^{-3}$ 千克/米^3	10^{-3}	$g\ cm^{-3}$ 克/厘米^3
扩散系数	$m^2\ s^{-1}$ 米^2/秒	10^{4}	$cm^2\ s^{-1}$ 厘米^2/秒
偶极矩	C m 库仑·米	3.00×10^{11}	statcoul cm 静电库仑·厘米
电场强度	$V\ m^{-1}$ 伏/米	3.34×10^{-5}	statvolt cm^{-1} 静电伏特/厘米
		10^{-2}	$V\ cm^{-1}$ 伏/厘米
电势(电位)	$V = m^2\ kg\ s^{-3}\ A^{-1} = J\ C^{-1}$ 伏 = 米^{2}千克/安·秒^3 = 焦耳/库仑	3.34×10^{-3}	statvolt 静电伏特
能量	$J = m^2\ kg\ s^{-2} = N\ m$ 焦耳 = 米^{2}千克/秒^2 = 牛顿·米	10^{7}	erg 尔格
		0.2390	calorie 卡
	SI单位 ←	换算因子 ÷	CGS或常用单位

(续表C.2)

物理量	SI单位	× 换算因子 →	CGS或常用单位
熵	$J\ K^{-1}$ 焦耳/开尔文	0.2390	$cal\ K^{-1}$ 卡/开尔文
力	$N = m\ kg\ s^{-2}$ 牛顿＝米・千克/秒^2	10^5	dyne 达因
频率	$Hz = s^{-1}$ 赫兹＝秒$^{-1}$	1	s^{-1} 秒$^{-1}$
阻力因子	$kg\ s^{-1}$ 千克/秒	10^3	$g\ s^{-1}$ 克/秒
热容	$J\ K^{-1}$ 焦耳/开尔文	0.2390	$cal\ K^{-1}$ 卡/开尔文
体积摩尔浓度	$mole\ dm^{-3}$ 摩尔数/分米^3	1	$mole\ liter^{-1}$ 摩尔数/升
力矩	N m 牛顿・米	10^7	dyne cm 达因・厘米
转动惯量	$kg\ m^2$ 千克・米^2	10^7	$g\ cm^2$ 克・厘米^2
动量	N s 牛顿・秒	10^5	dyne s 达因・秒
角动量	J s 焦耳・秒	10^7	erg s 尔格・秒
	SI单位 ←	换算因子 ÷	CGS或常用单位

(续表C.2)

物理量	SI单位	× 换算因子 ⟶	CGS或常用单位
周期	s 秒	1	s 秒
介电常数	$F\ m^{-1}$ 法拉/米	8.99×10^{9}	$statfarad\ cm^{-1}$ 静电法拉/厘米
电极化率	$C\ m^{-2}$ 库仑/米^2	3.00×10^{5}	$statcoul\ cm^{-2}$ 静电库仑/厘米^2
功率	$W=m^2\ kg\ s^{-3}=J\ s^{-1}$ 瓦特＝米^2·千克/秒^3＝焦耳/秒	10^{7}	$erg\ s^{-1}$ 尔格/秒
压强	$Pa=m^{-1}\ kg\ s^{-2}=N\ m^{-2}$ 帕斯卡＝千克/米·秒^2＝牛顿/米^2	10	$dyne\ cm^{-2}$ 达因/厘米^2
		9.87×10^{-6}	atm 大气压
均方半径	m 米	10^{2}	cm 厘米
电阻	$ohm=m^2\ kg\ s^{-3}\ A^{-2}=V\ A^{-1}$ 欧姆＝米^2·千克/安^2·秒^3＝伏/安	1.11×10^{-12}	statohm 静电欧姆
比热容	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$ 焦耳/千克·开尔文	2.39×10^{-4}	$cal\ g^{-1}\ K^{-1}$ 卡/克·开尔文
	SI单位 ⟵	换算因子 ÷	CGS或常用单位

（续表C.2）

物理量	SI单位	× 换算因子 →	CGS或常用单位
应力	N m^{-2} 牛顿/米^2	10	dyne cm^{-2} 达因/厘米^2
表面能	J m^{-2} 焦耳/米^2	10^3	erg cm^{-2} 尔格/厘米^2
表面张力	N m^{-1} 牛顿/米	10^3	dyne cm^{-1} 达因/厘米
转矩	N m 牛顿·米	10^7	dyne cm 达因·厘米
速度	m s^{-1} 米/秒	10^2	cm s^{-1} 厘米/秒
角速度	rad s^{-1} 弧度/秒	1	rad s^{-1} 弧度/秒
粘度	N s m^{-2} 牛顿·秒/米^2	10	dyne s cm^{-2}(P) 达因·秒/厘米^2(泊)
体积	m^3 米^3	10^6	cm^3 厘米^3
		10^3	dm^3(liter) 分米^3(升)
	SI单位 ←	换算因子 ÷	CGS或常用单位

（续表C.2）

物理量	SI单位	× 换算因子 →	CGS或常用单位
波数	m^{-1} $米^{-1}$	10^{-2}	cm^{-1} $厘米^{-1}$
重量	N 牛顿	10^{5}	dyne 达因
	SI单位 ←	换算因子 +	CGS或常用单位

[a] 注意，在表的上端和底部给出换算因子，以便于在SI单位和CGS单位或常用单位之间换算。

表C.3　单位的倍数及其名称与符号

倍数	词　冠	符号
10^{12}	兆兆 (tera)	T
10^{9}	千兆 (giga)	G
10^{6}	兆 (mega)	M
10^{3}	千 (kilo)	k
10^{2}	百 (hecto)	h
10	十 (deca)	da
10^{-1}	分 (deci)	d
10^{-2}	厘 (centi)	c
10^{-3}	毫 (milli)	m
10^{-6}	微 (micro)	μ
10^{-9}	毫微 (nano)	n
10^{-12}	微微 (pico)	p
10^{-15}	毫微微 (femto)	f
10^{-18}	微微微 (atto)	a

参 考 文 献

[1] R. A. Hopkins, *The International (SI) Metric System and How It Workrs*, Polymetric Services, Inc., Reseda, California, 1973.

[2] M. L. McClashan, *Pure Appl. Chem.* 21:577 (1970).

[3] C. H. Page and P. Vigoureux (eds.), *The International System of Units (SI)*, National Bureau of Standards, Special Publication 330, 1974.

[4] M. A. Paul, *J. Chem. Educ.* 48:569 (1971).

索　引

（按汉语拼音字母顺序）

C

D

E

F

H

J

K

L

M

N

S

T

W

X

Y

Z

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝胶体与表面化学原理
作者＝（美）Ｐａｕｌ　Ｃ．Ｈｉｅｍｅｎｚ
页数＝６０９
ＳＳ号＝１０５２９７５７
出版日期＝１９８６年０３月第１版
出版社＝北京大学出版社